

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-177538

(43)Date of publication of application : 27.06.2003

(51)Int.Cl. G03F 7/039
C08F220/26
H01L 21/027

(21)Application number : 2002-170065 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 11.06.2002 (72)Inventor : SATO KENICHIRO

(30)Priority

Priority number : 2001177158 Priority date : 12.06.2001 Priority country : JP
2001308717 04.10.2001

JP

(54) POSITIVE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive resist composition which prevents falling of a pattern and ensures improved edge roughness, density dependence and surface roughness in etching.

SOLUTION: The positive resist composition comprises a resin containing a repeating unit having a dihydroxy- or trihydroxyadamantyl group and a repeating unit having an acid-decomposable alicyclic group at a specified composition molar ratio and capable of increasing the velocity of dissolution in an alkali developer by the action of an acid and a compound capable of generating an acid upon irradiation with an actinic ray or a radiation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-177538

(P 2 0 0 3 - 1 7 7 5 3 8 A)

(43) 公開日 平成15年6月27日 (2003. 6. 27)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
G03F 7/039	601	G03F 7/039	2H025
C08F220/26		C08F220/26	4J100
H01L 21/027		H01L 21/30	502 R

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全48頁)

(21) 出願番号	特願2002-170065 (P 2002-170065)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成14年6月11日 (2002. 6. 11)	(72) 発明者	佐藤 健一郎 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-177158 (P2001-177158)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 (外4名)
(32) 優先日	平成13年6月12日 (2001. 6. 12)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-308717 (P2001-308717)		
(32) 優先日	平成13年10月4日 (2001. 10. 4)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 バターン倒れが防止され、エッジラフネス、疎密依存性、及びエッチング時の表面荒れが改善されたポジ型レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 ジヒドロキシまたはトリヒドロキシアダマンチル基を有する繰り返し単位、及び酸分解脂環基を有する繰り返し単位を各々特定の組成モル比率において含有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂と、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有するポジ型レジスト組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 少なくとも、ジヒドロキシアダマンチル基またはトリヒドロキシアダマンチル基を有する繰り返し単位A1、及び酸分解性脂環基を有する繰り返し単位A2を構成単位として含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、並びに

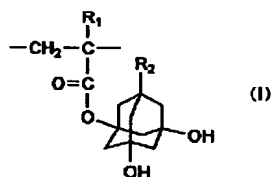
(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物であって、樹脂

(A) 中の繰り返し単位A1と繰り返し単位A2との組成モル比A1/A2が0.15以上1.0以下であり、かつ、樹脂(A)中の繰り返し単位A1と繰り返し単位A2の合計含有量が40～70モル%であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項2】 A1/A2が0.35以上1.0以下である請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 ジヒドロキシアダマンチル基またはトリヒドロキシアダマンチル基を有する繰り返し単位A1が、下記一般式(I)で表される繰り返し単位である請求項1または2に記載の組成物。

【化1】

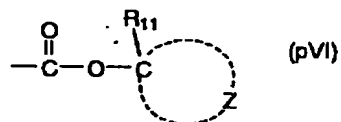
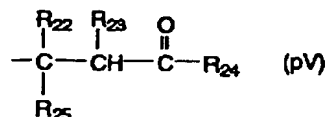
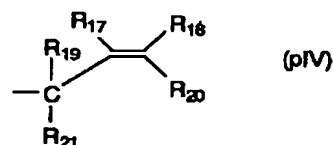
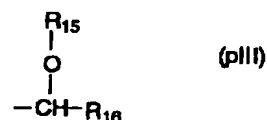
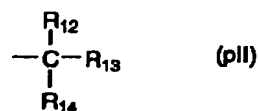
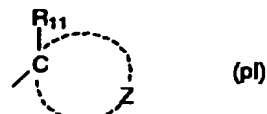


一般式(I)において、R₁は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基を表し、R₂は水素原子又は水酸基を表す。

【請求項4】 酸分解性脂環基を有する繰り返し単位A2が、下記一般式(pI)～一般式(pVI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の群から選択される請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【化2】

2



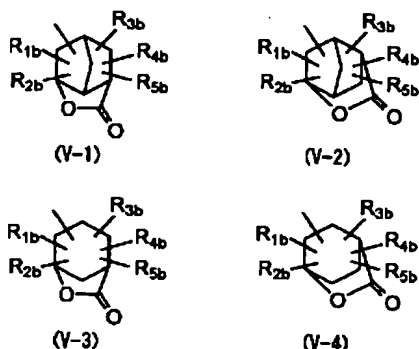
(式中、R₁₁は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。R₁₂～R₁₄は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₂～R₁₄のうち少なくとも1つ、もしくはR₁₅、R₁₆のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。R₁₇～R₁₉は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₇～R₁₉のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₁₉、R₂₀のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。R₂₂～R₂₄は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₂₂～R₂₄のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₂₃とR₂₄は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

【請求項5】 樹脂(A)が、更に、脂環ラクトン繰り返し単位A3を構成単位として含有する請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】 脂環ラクトン繰り返し単位A3が、下記一般式(V-1)～(V-4)のいずれかで表される基

を有する繰返し単位である請求項 5 に記載の組成物。

【化 3】



一般式 (V-1) ~ (V-4) において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、各々独立に水素、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、超 LSI や高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使用するポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超 LSI などの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光 (XeCl、KrF、ArF など) を用いることが検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。

【0003】 一般に化学増幅系レジストは、通称 2 成分系、2.5 成分系、3 成分系の 3 種類に大別することができる。2 成分系は、光分解により酸を発生する化合物 (以後、光酸発生剤という) とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基 (酸分解性基ともいう) を分子内に有する樹脂である。2.5 成分系はこうした 2 成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3 成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0004】 上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。ArF 光源用のフォトレジスト組成物としては、ドライエッチン

グ耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されているが、脂環式炭化水素部位導入の弊害として系が極めて疎水的になるがために、従来レジスト現像液として幅広く用いられてきたテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (以下 TMAH) 水溶液での現像が困難となったり、現像中に基板からレジストが剥がれてしまうなどの現象が見られる。このようなレジストの疎水化に対応して、現像液にイソプロピルアルコールなどの有機溶媒を混ぜるなどの対応が検討され、一応の成果が見られるものの、レジスト膜の膨潤の懸念やプロセスが煩雑になるなど必ずしも問題が解決されたとは言えない。レジストの改良というアプローチでは親水基の導入により疎水的な種々の脂環式炭化水素部位を補うという施策も数多くなされている。

【0005】 一方、特開平 11-109632 号公報には、極性基含有脂環式官能基と酸分解性基を含有する樹脂を放射線感光材料に用いることが記載されている。また、特許第 3042618 号には、ラクトン構造を有する (メタ) アクリレート誘導体を他の重合性化合物と共重合させて得られた重合体を含有するフォトレジスト組成物について記載されている。

【0006】 上記のように、遠紫外線露光用フォトレジストに用いられる、酸分解性基を含有する樹脂は、分子内に同時に脂肪族の環状炭化水素基を含有することが一般的である。このため樹脂が疎水性になり、それに起因する問題点が存在した。それを改良する上記のような種々の手段が種々検討されたが、上記の技術では未だ不十分な点が多く、改善が望まれている。

【0007】 また、特開 2001-109154 号公報には、脂環ラクトンモノマーとモノヒドロキシアダマンタンモノマーの共重合体樹脂により高感度、高解像力を有し、パターンのエッジラフネスが改良されたポジ型フォトレジスト組成物が記載されているが、パターン倒れの問題やエッチング時の表面荒れに関して十分改善されているものではなかった。ここで、「パターン倒れ」とはラインパターン形成時にパターンが基板界面付近などで折れるように倒れることを意味する。

【0008】 更に、特開 2000-338674 号公報や特開 2001-183836 号公報には、ジヒドロキシアダマンタンモノマーと酸分解アダマンタンモノマーの共重合体樹脂を含有するレジスト組成物が記載されているが、パターン倒れやエッチング時の表面荒れ、更にはエッジラフネスや疎密依存性に関してやはり十分改善されているものではなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、超 LSI や高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに於いて好適に使用することができ、パターン倒れの防止とエッジラフネス、疎密依存性、及

10

20

30

40

50

びエッチング時の表面荒れが改善されたポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0010】

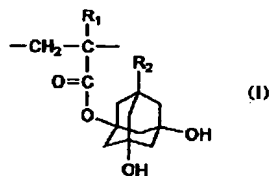
【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の繰り返し単位を特定比率で含有する酸分解性樹脂を用いることにより、本発明の目的が達成されることを知り、本発明に至った。即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

【0011】(1) (A) 少なくとも、ジヒドロキシアダマンチル基またはトリヒドロキシアダマンチル基を有する繰り返し単位A1、及び酸分解性脂環基を有する繰り返し単位A2を構成単位として含有し、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、並びに (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物であって、樹脂(A)中の繰り返し単位A1と繰り返し単位A2との組成モル比A1/A2が0.15以上1.0以下であり、かつ、樹脂(A)中の繰り返し単位A1と繰り返し単位A2の合計含有量が40~70モル%であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

(2) A1/A2が0.35以上1.0以下である前記(1)に記載の組成物。

(3) ジヒドロキシアダマンチル基またはトリヒドロキシアダマンチル基を有する繰り返し単位A1が、下記一般式(I)で表される繰り返し単位である前記(1)または(2)に記載の組成物。

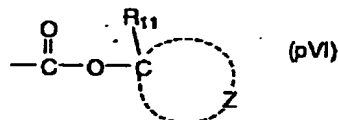
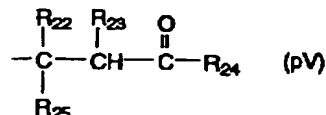
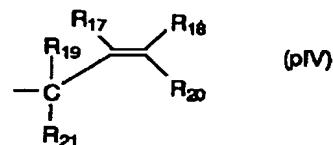
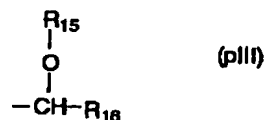
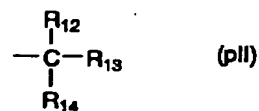
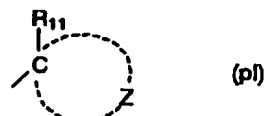
【化4】



一般式(I)において、R₁は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子又はシアノ基を表し、R₂は水素原子又は水酸基を表す。

(4) 酸分解性脂環基を有する繰り返し単位A2が、下記一般式(pI)~一般式(pVI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の群から選択される前記(1)~(3)のいずれかに記載の組成物。

【化5】



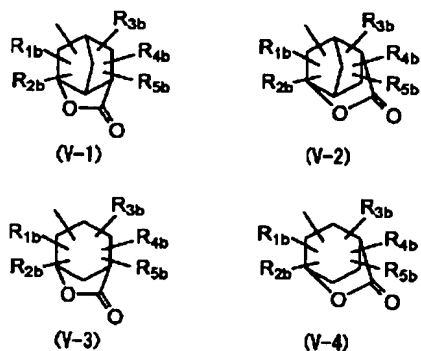
(式中、R₁₁は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。R₁₂~R₁₄は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₂~R₁₄のうち少なくとも1つ、もしくはR₁₂、R₁₃のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。R₁₇~R₁₉は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₇~R₁₉のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₁₂、R₁₃のいずれかは炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。R₂₂~R₂₄は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₂₂~R₂₄のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₂₂とR₂₃は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

(5) 樹脂(A)が、更に、脂環ラクトン繰り返し単位A3を構成単位として含有する前記(1)~(4)のいずれかに記載の組成物。

(6) 脂環ラクトン繰り返し単位A3が、下記一般式(V-1)~(V-4)のいずれかで表される基を有す

る繰り返し単位である前記 (5) に記載の組成物。

【化 6】



一般式 (V-1) ~ (V-4) において、 $R_{1b} \sim R_{5b}$ は、各々独立に水素、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{1b} \sim R_{5b}$ の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

〔1〕(A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂（「酸分解性樹脂」ともいう）。

【0013】本発明において、ジヒドロキシアダマンチル基またはトリヒドロキシアダマンチル基を有する繰り返し単位 A1 は、好ましくは上記一般式 (I) で表される繰り返し単位である。

【0014】一般式 (I) 中、 R_1 のアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 12 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

【0015】また、一般式 (I) 中、 R_1 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原

子を挙げるができる。

【0016】本発明における酸分解性脂環基とは、アルカリ可溶性基を酸性条件下で脱離しうる残基で保護するための構造単位であり、かつ脱保護後の保護基残さに脂環構造が含まれるものである。アルカリ可溶性基としては、カルボン酸、スルホン酸、スルホンアミド、*N*-スルホニルイミド、ジスルホニルイミド等が挙げられるが、透過率、露光マージンの観点から特にカルボキシル基が好ましい。脂環基としては、後述の環状炭化水素構造を挙げることができる。

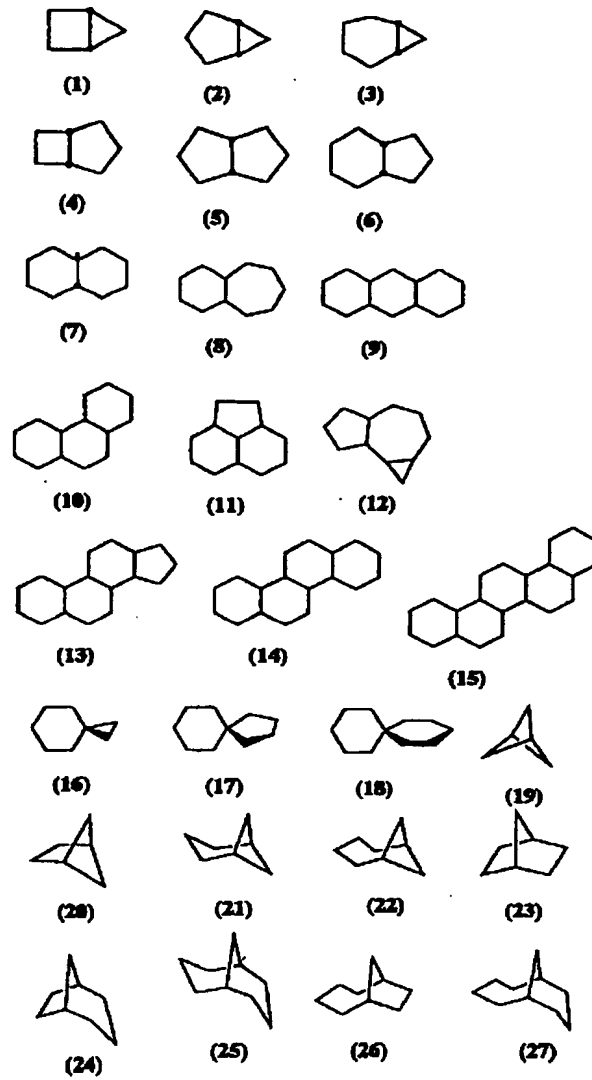
【0017】本発明において、酸分解性脂環基を有する繰り返し単位 A2 は、好ましくは上記一般式 (pI) ~ 一般式 (pVI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の群から選択されるものである。

【0018】一般式 (pI) ~ (pVI) において、 $R_{1a} \sim R_{5a}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数 1 ~ 4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0019】 $R_{1a} \sim R_{5a}$ における脂環式炭化水素基あるいは Z と炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数 5 以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げるができる。その炭素数は 6 ~ 30 個が好ましく、特に炭素数 7 ~ 25 個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

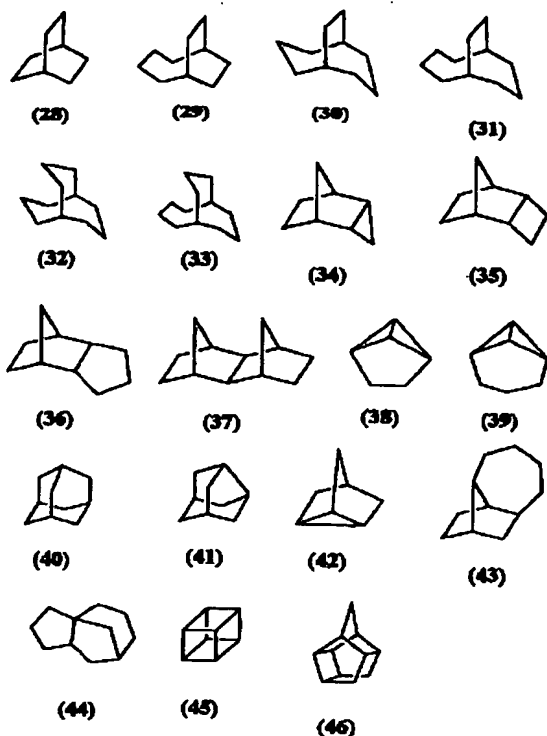
【0020】

【化 7】



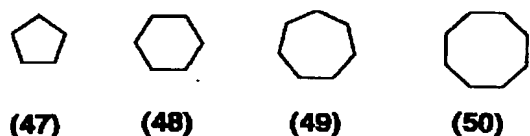
【 0 0 2 1 】

【 化 8 】



【0022】

【化9】



【0023】本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

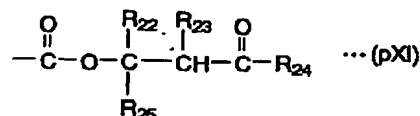
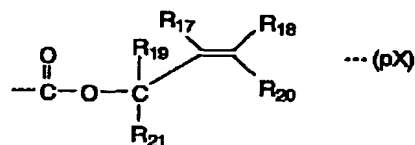
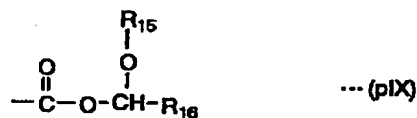
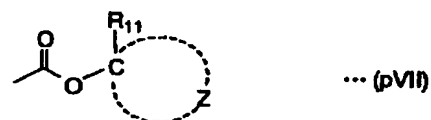
【0024】これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個

のものを挙げることができる。

【0025】上記樹脂における一般式(pI)~(pVI)で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。具体的には、カルボン酸、スルホン酸、スルホンアミド、N-スルホニルイミド、ジスルホニルイミド等が挙げられるが、透過率、露光マージンの観点から特にカルボキシル基が好ましい。上記樹脂における一般式(pI)~(pVI)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式(pVII)~(pXI)で表される基が挙げられる。

【0026】

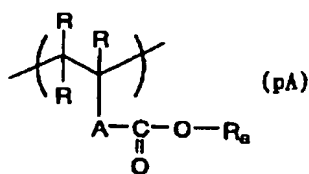
【化10】



【0027】ここで、R₁₁~R₁₈ならびにZは、それぞれ前記定義に同じである。上記樹脂において、一般式(pI)~(pVI)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(pA)で示される繰り返し単位が好ましい。

【0028】

【化 1 1】



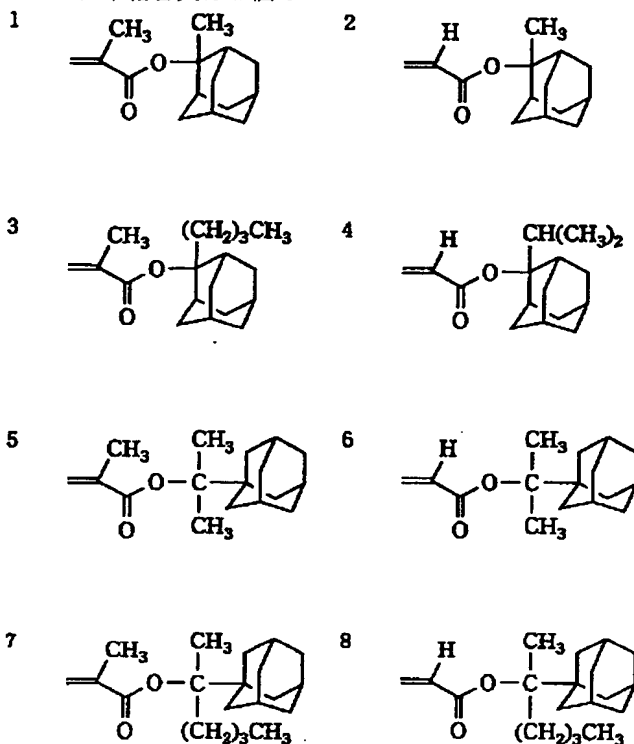
【0029】ここで、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なってもよい。Aは、単結合又は2価の

連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。R_aは、上記式 (p I) ～ (p VI) のいずれかの基を表す。

【0030】以下、一般式 (p A) で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

【0031】

【化 1 2】

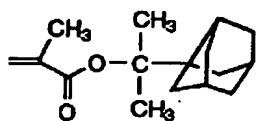


【0032】

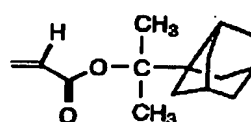
【化 1 3】

15

9

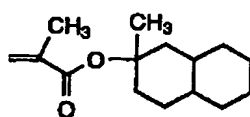


10

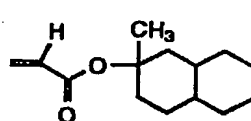


16

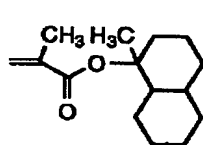
11



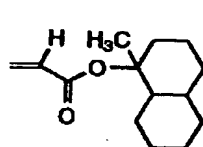
12



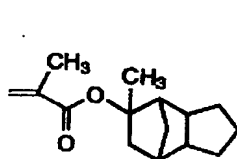
13



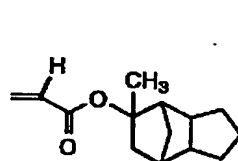
14



15

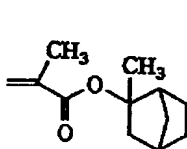


16

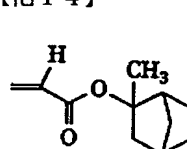


【 0 0 3 3 】

17

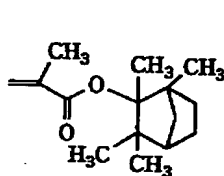


18

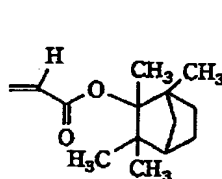


【 化 1 4 】

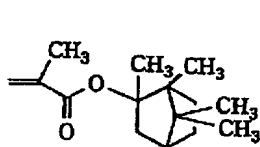
19



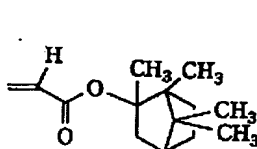
20



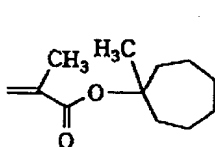
21



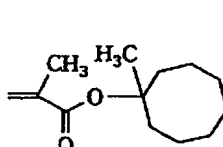
22



23



24



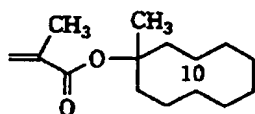
【 化 1 5 】

【 0 0 3 4 】

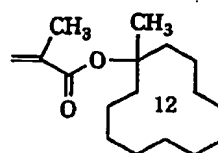
17

18

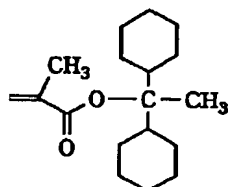
25



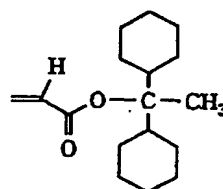
26



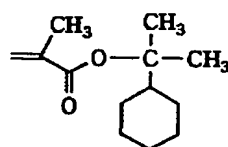
27



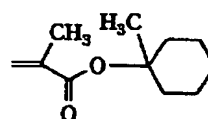
28



29

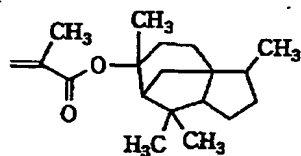


30



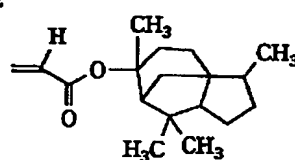
【0035】

31

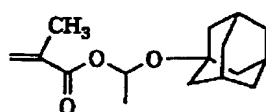


【化16】

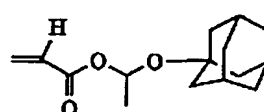
32



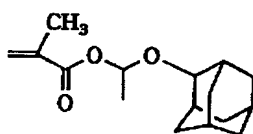
33



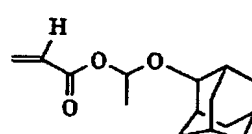
34



35

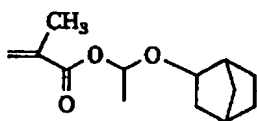


36

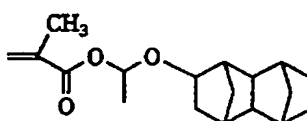


【0036】

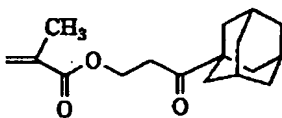
【化17】

19
37

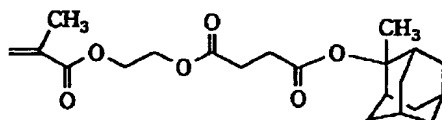
38



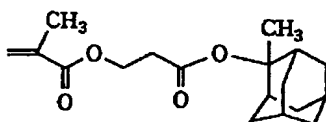
39



40



41



【0037】本発明の酸分解性樹脂（A）において、ジヒドロシアダマンチル基またはトリヒドロシアダマンチル基を有する繰り返し単位A1と酸分解性脂環基を有する繰り返し単位A2との組成モル比A1/A2は0.15以上1.0以下、好ましくは0.35以上1.0以下であり、かつ、A1とA2の合計含有量が40～70モル%である必要がある。組成比A1/A2が0.15未満の場合には、パターン倒れ防止性やエッチング時の表面荒れ防止性が劣化する。なお、パターン倒れ防止性やエッチング時の表面荒れ防止性をより向上させ、更にエッジラフネスや疎密依存性も満足させる観点からA1/A2は0.35以上が好ましい。一方、1.0を越えた場合、パターン倒れ防止性が劣化するため好ましくない。また、A1とA2の合計含有量が40モル%未満だと、解像性やエッジラフネスが劣化し、70モル%を越えた場合にも、疎密依存性、エッチング時の表面荒れ防止性、およびパターン倒れ防止性が劣化するため好ましくない。より好ましくは、A1/A2の比は0.4以上0.8以下である。一方、A1とA2の合計含有量は45～65モル%であることがより好ましい。また、A1/A2が0.4以上0.8以下であり、かつA1とA2との合計含有量が45～65モル%であることがさらに好ましい。

【0038】本発明の酸分解性樹脂（A）は、上記繰り返し単位A1及びA2に、更に、脂環ラクトン繰り返し単位A3を構成単位として含むことが好ましい。脂環ラクトン繰り返し単位A3としては、一般式（V-1）～（V-4）のいずれかで表される基を有する繰り返し単

位、一般式（V1）で表される基を有する繰り返し単位を挙げることができる。脂環ラクトン繰り返し単位は、一般的なラクトン残基を有する繰り返し単位と比較してパターン倒れ、エッチングの表面荒れの観点で好ましい。脂環ラクトン繰り返し単位の含有量は、5～65mol%が好ましく、より好ましくは10～60mol%、更に好ましくは15～55mol%である。更に脂環ラクトン繰り返し単位の中でも一般式（V-1）～（V-4）のいずれかで表される基を有する繰り返し単位がパターン倒れの観点で好ましい。

【0039】一般式（V-1）～（V-4）において、R₁₀～R₁₆は、各々独立に水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。R₁₀～R₁₆の内の2つは、結合して環を形成してもよい。

【0040】一般式（V-1）～（V-4）において、R₁₀～R₁₆におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。

【0041】R₁₀～R₁₆におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘ

30

40

50

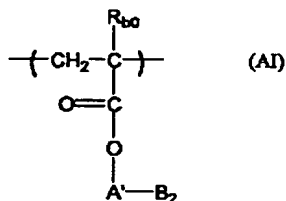
キシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数 3～8 個のものが好ましい。R_{1a}～R_{1c} におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数 2～6 個のものが好ましい。また、R_{1a}～R_{1c} の内の 2 つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の 3～8 員環が挙げられる。なお、一般式 (V-1) ～ (V-4) における R_{1a}～R_{1c} は、環状骨格を構成している炭素原子のいずれに連結していてもよい。

【0042】また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい好ましい置換基としては、炭素数 1～4 個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数 2～5 のアシル基、炭素数 2～5 のアシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、炭素数 2～5 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0043】一般式 (V-1) ～ (V-4) で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (A I) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

【0044】

【化 18】

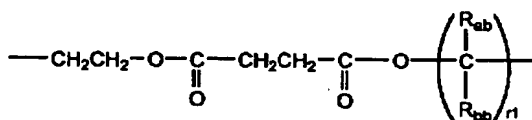
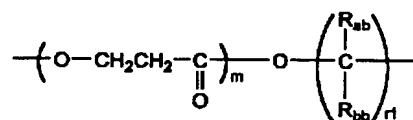
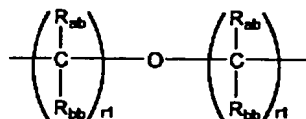
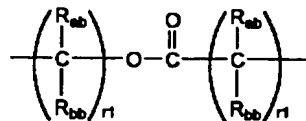
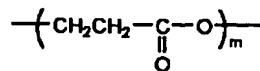


【0045】一般式 (A I) 中、R_{1a} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1～4 の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。R_{1a} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式 (V-1) ～ (V-4) における R_{1a} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。R_{1a} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。R_{1a} は水素原子が好ましい。A' は、単結合又は 2 価の連結基を表す。2 価の連結基としては、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。B₂ は、一般式 (V-1) ～ (V-4) のうちのいずれかで示される基を表す。A' において、該組み合わせた 2 価の基としては、例え

ば下記式のものが挙げられる。

【0046】

【化 19】

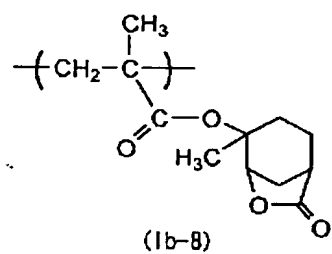
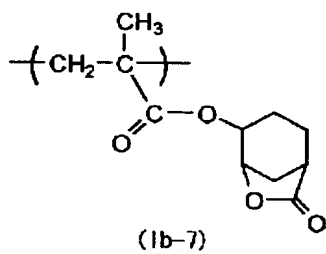
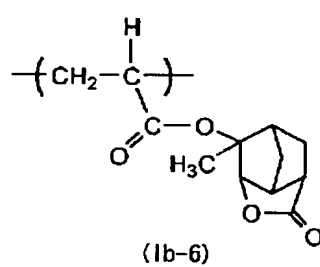
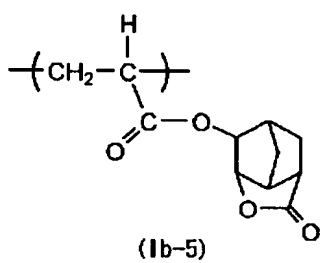
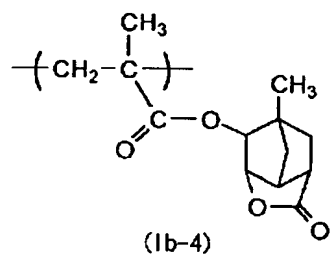
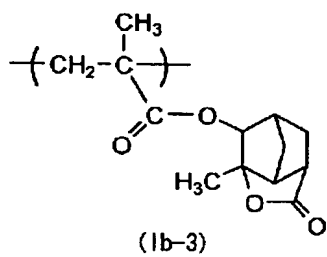
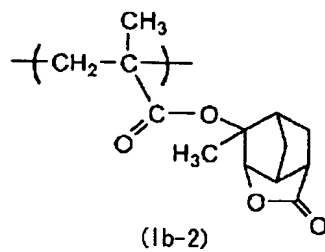
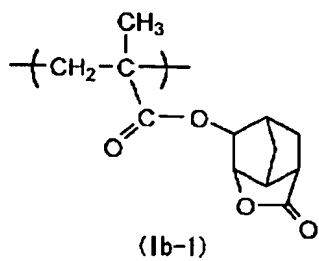


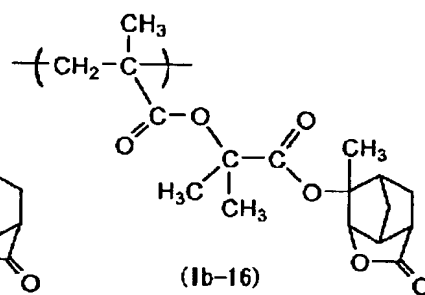
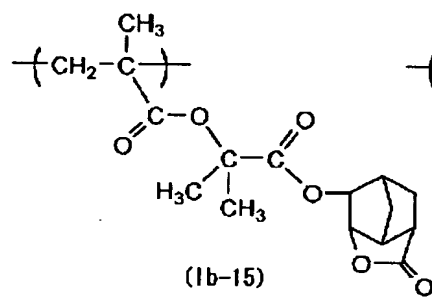
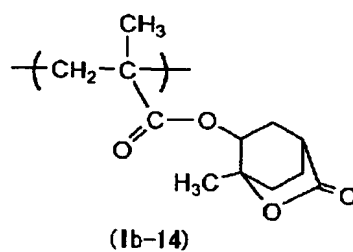
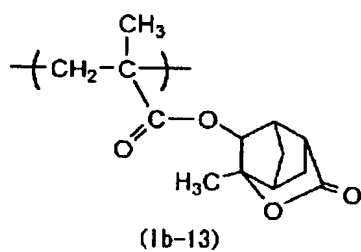
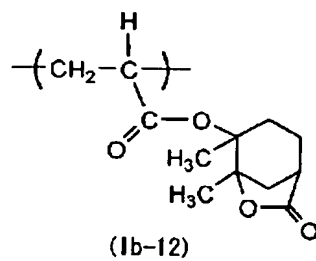
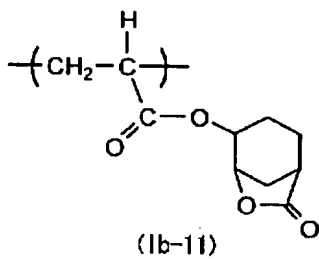
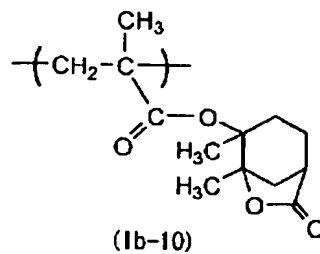
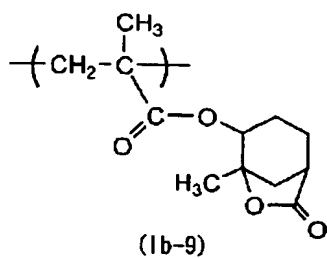
【0047】上記式において、R_{1a}、R_{1b} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、炭素数 1～4 のアルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数 1～4 個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。r は 1～10 の整数、好ましくは 1～4 の整数を表す。m は 1～3 の整数、好ましくは 1 又は 2 を表す。

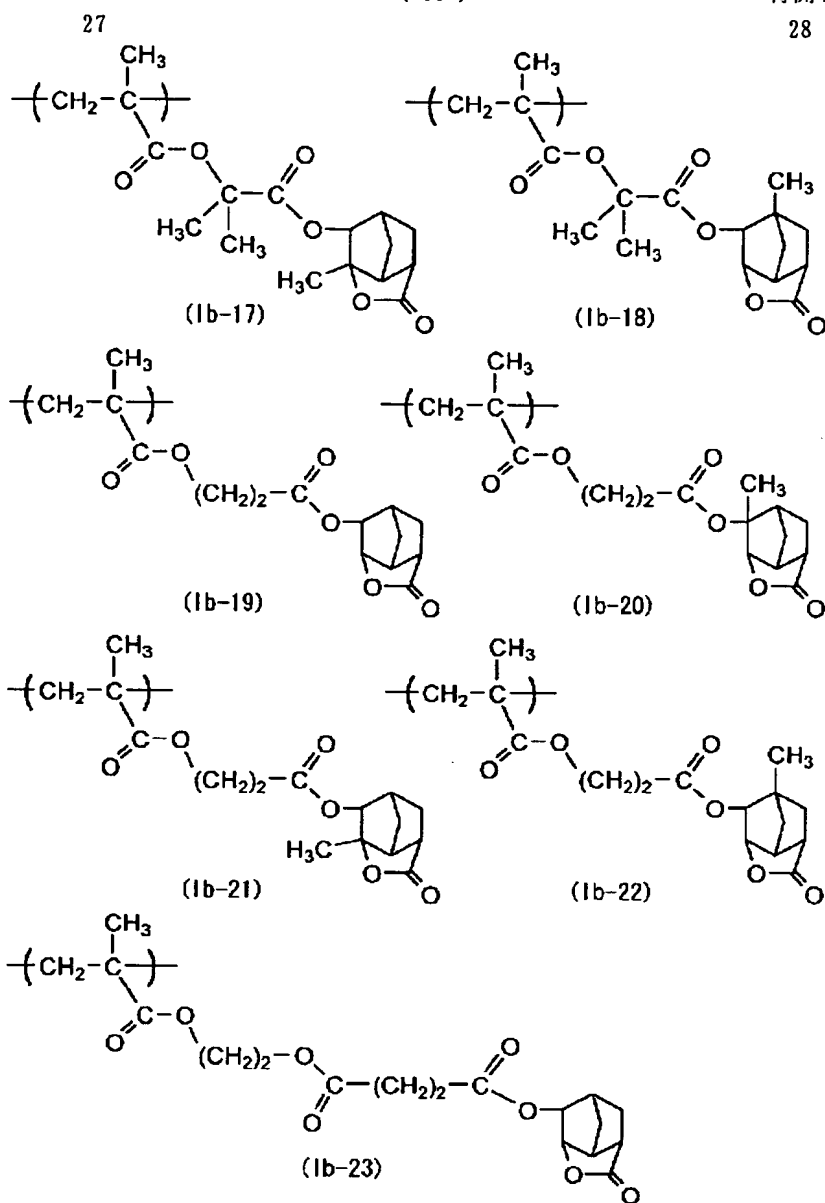
【0048】以下に、一般式 (A I) で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

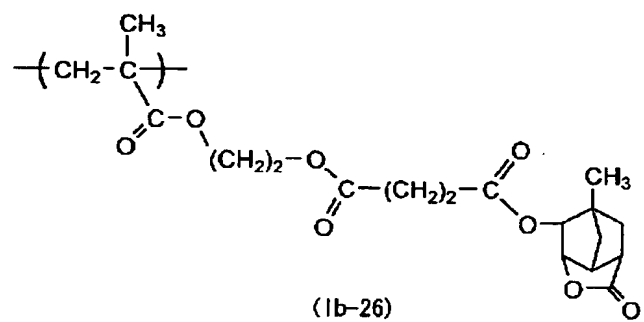
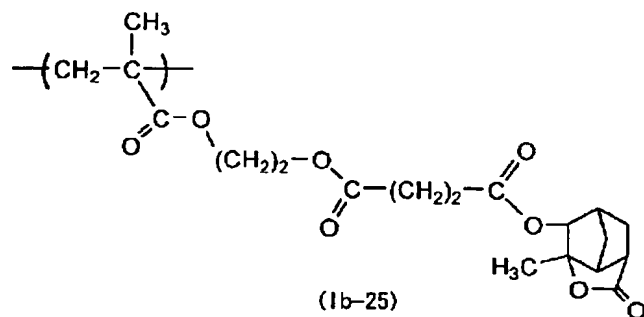
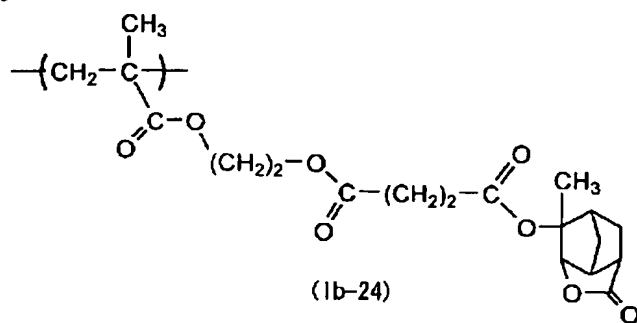
【0049】

【化 20】



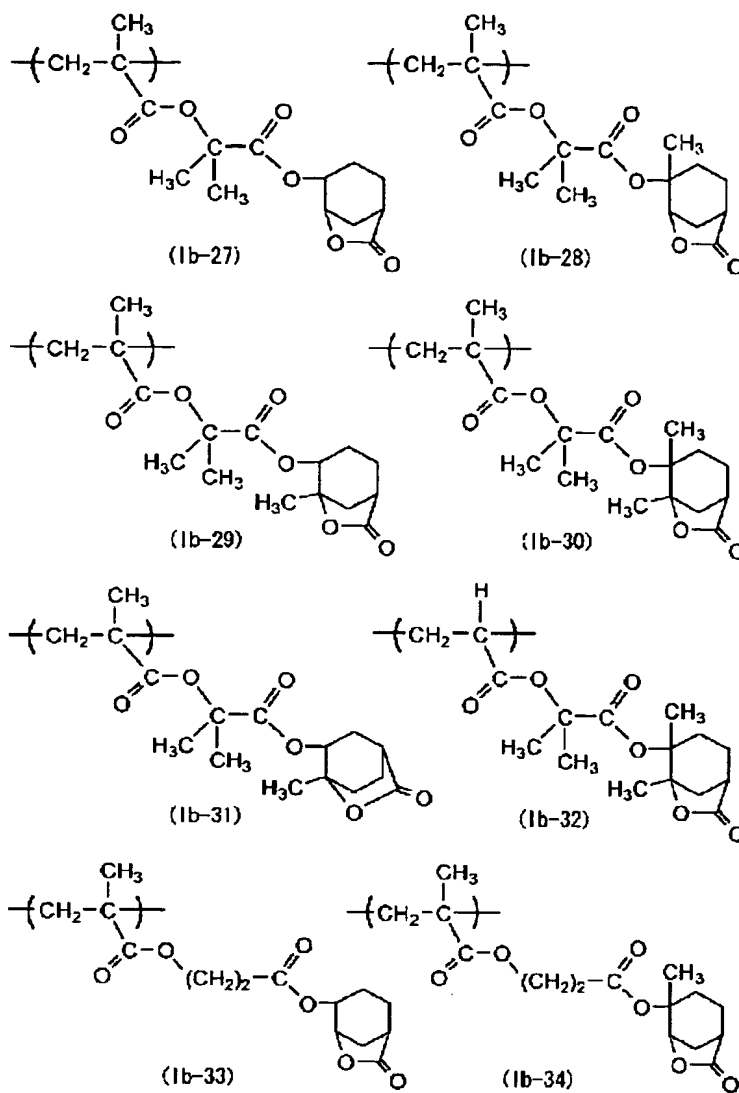






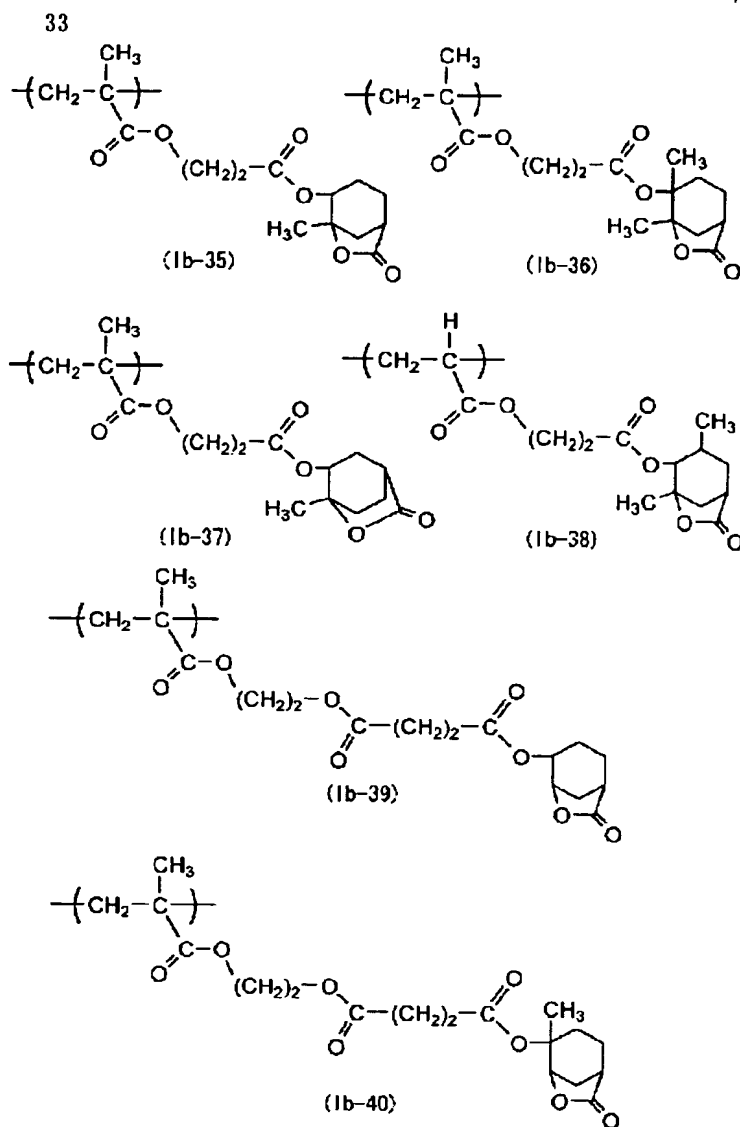
31

32



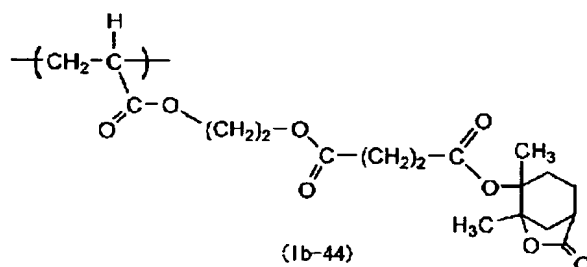
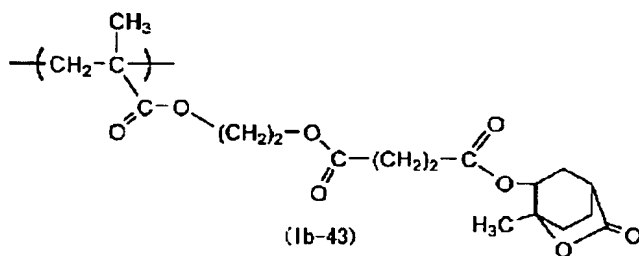
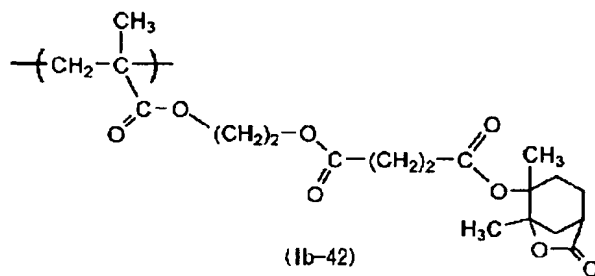
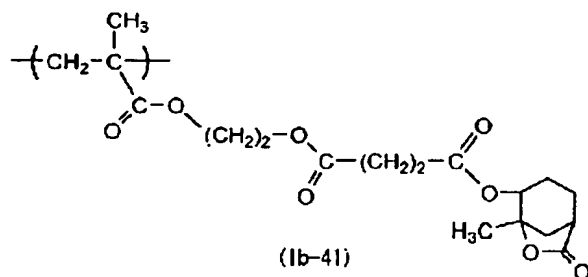
【 0 0 5 4 】

【 化 2 5 】



【 0 0 5 5 】

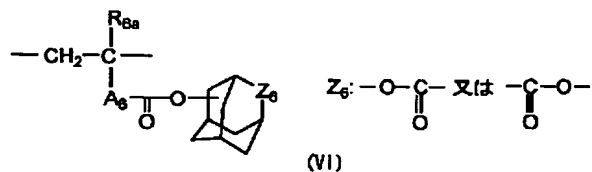
【 化 2 6 】



【0056】また、本発明の酸分解性樹脂は、更に下記一般式 (VI) で表される繰り返し単位を含有することができる。

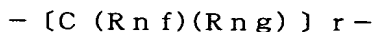
【0057】

【化27】



【0058】一般式 (VI) において、 A_6 は単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。 R_{6a} は水素原子、炭素数1~4のアルキル基、シアノ基、又はハロゲン原子を表す。

【0059】一般式 (VI) において、 A_6 のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

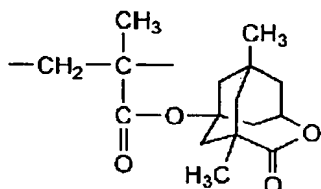
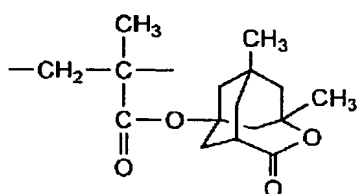
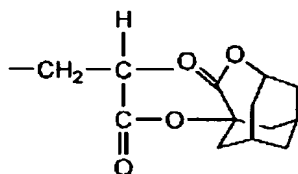
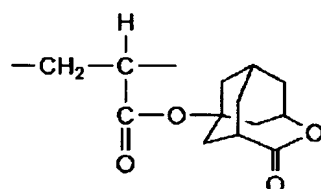
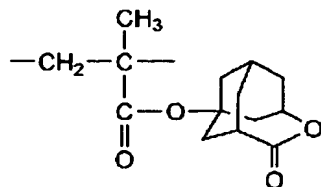


上記式中、 R_{nf} 、 R_{ng} は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 r は1~10の整数である。一般式 (VI)

50 において、 A_6 のシクロアルキレン基としては、炭素数

3 から 10 個のものが挙げられ、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等を挙げることができる。

【0060】 Z_6 を含む有橋式脂環式環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数 1~4)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数 1~5)、アシル基(例えば、ホルミル基、ベンゾイル基)、アシロキシ基(例えば、プロピルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基)、アルキル基(好ましくは炭素数 1~4)、カルボキシル基、水酸基、アルキルスルホニルスルファモイル基 ($-\text{CONHSO}_2\text{CH}_3$ 等) が挙げられる。尚、



【0064】

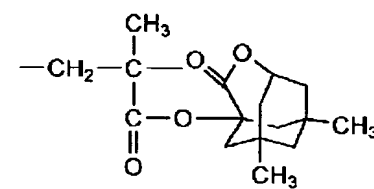
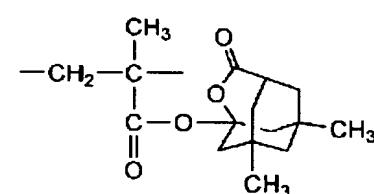
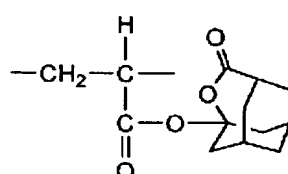
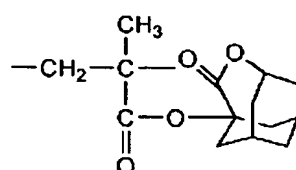
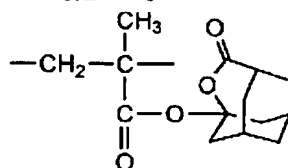
置換基としてのアルキル基は、更に水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基(好ましくは炭素数 1~4)等で置換されていてもよい。

【0061】 一般式 (VI) において、 A_6 に結合しているエステル基の酸素原子は、 Z_6 を含む有橋式脂環式環構造を構成する炭素原子のいずれの位置で結合してもよい。

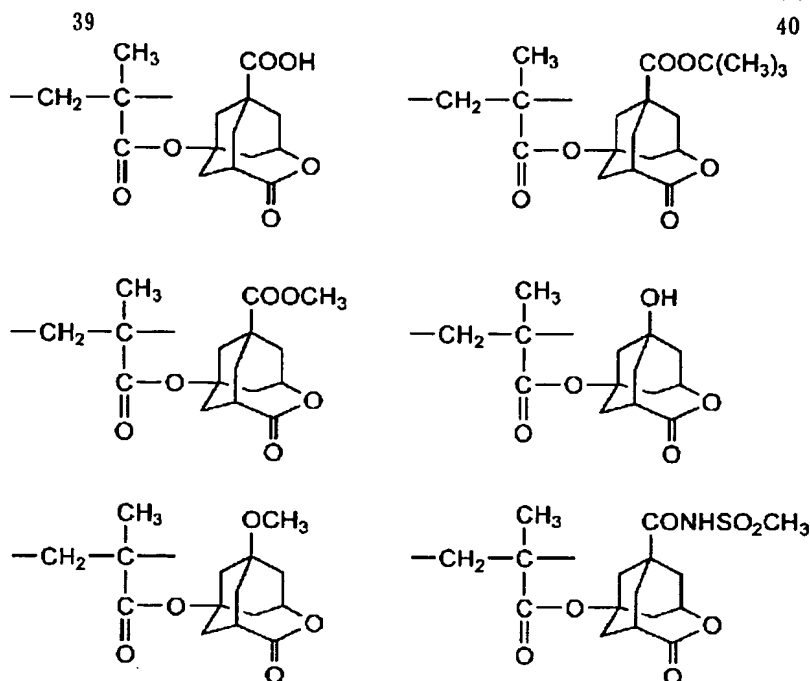
【0062】 以下に、一般式 (VI) で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0063】

【化 28】



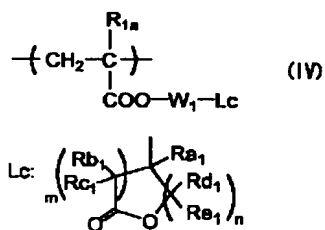
【化 29】



【0065】本発明の酸分解性樹脂（A）は、更に下記一般式（IV）で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することができる。

【0066】

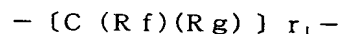
【化30】



【0067】一般式（IV）中、R1aは、水素原子又はメチル基を表す。W1は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。Ra1、Rb1、Rc1、Rd1、Re1は各々独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。m、nは各々独立に0～3の整数を表し、m+nは、2以上6以下である。

【0068】Ra1～Re1の炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

【0069】一般式（IV）において、W1のアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



上記式中、Rf、Rgは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表

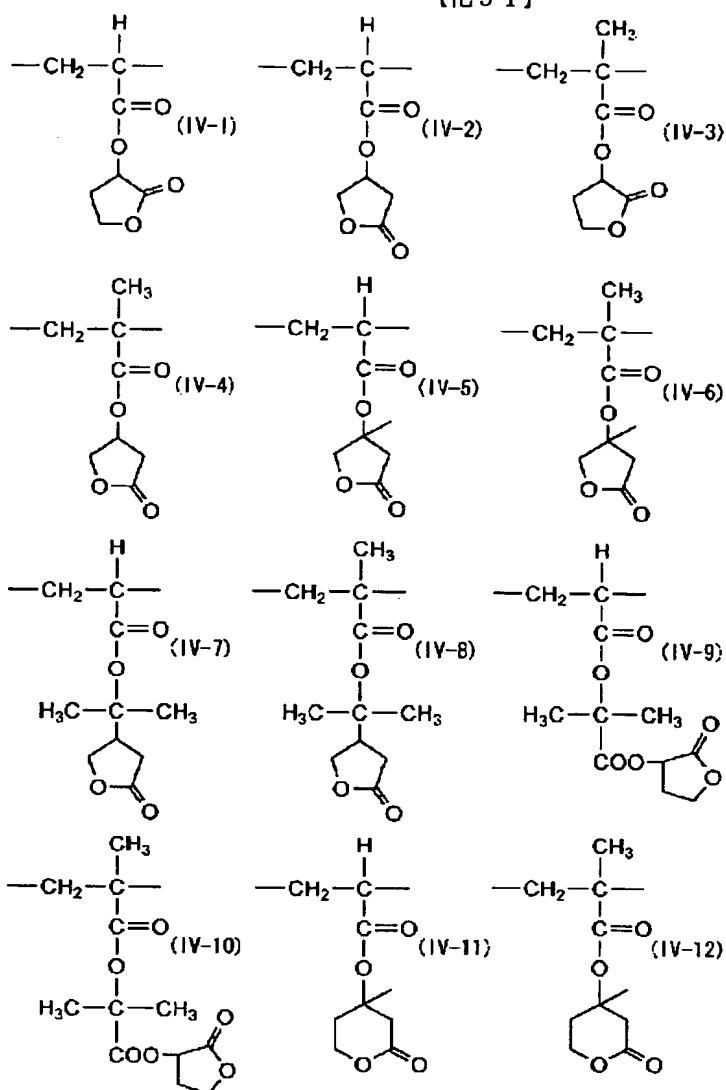
し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。r1は1～10の整数である。

【0070】上記アルキル基における更なる置換基としては、カルボキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。置換アルコキシ基の置換基としては、アルコキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0071】以下、一般式（IV）で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

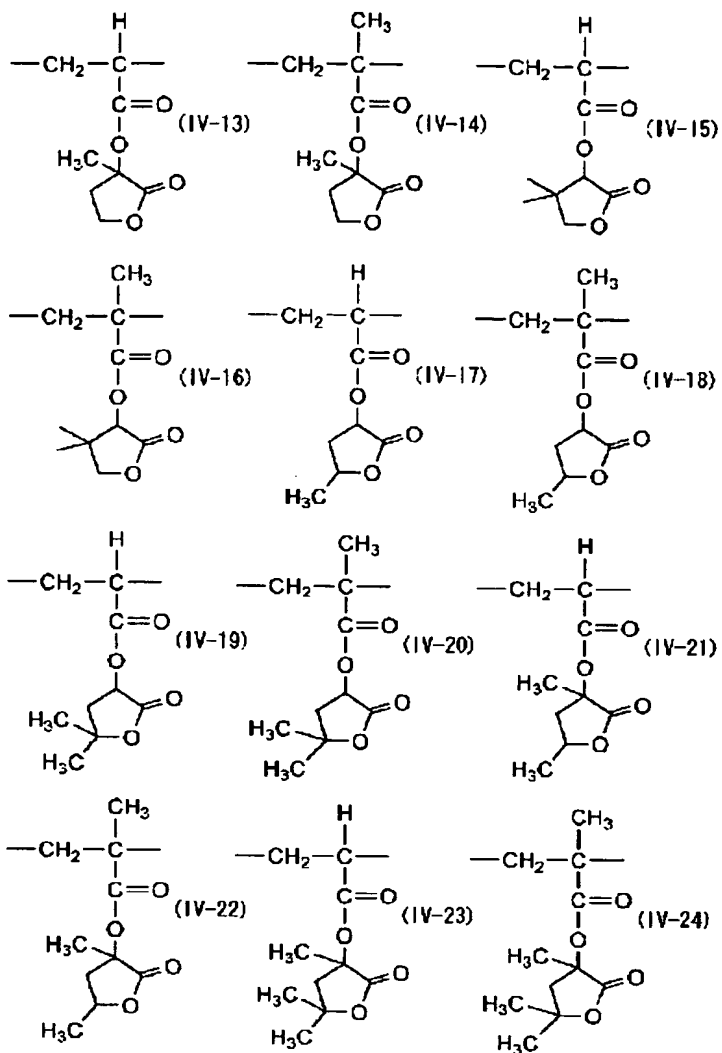
【 0 0 7 2 】

【化 3 1】



【 0 0 7 3 】

【化 3 2】

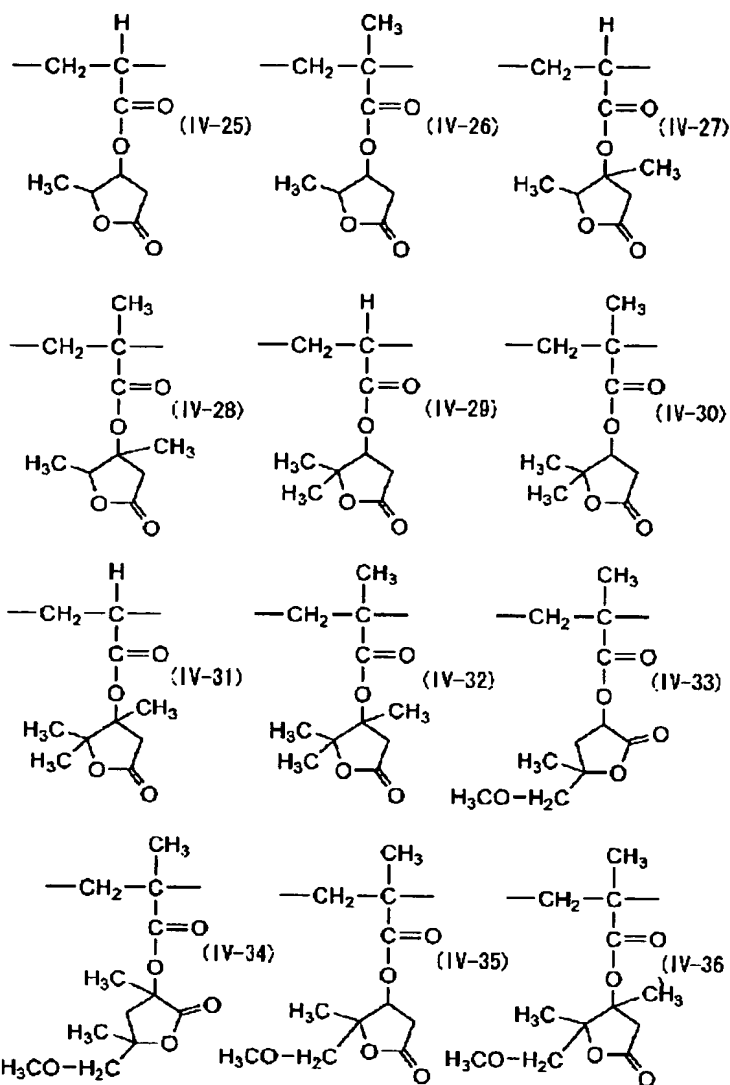


【 0 0 7 4 】

【 化 3 3 】

45

46

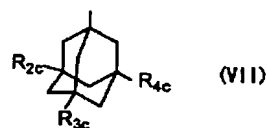


【0075】上記一般式 (IV) の具体例において、露光マージンがより良好になるという点から (IV-17) ~ (IV-36) が好ましい。更に一般式 (IV) の構造としては、エッジラフネスが良好になるという点からアクリレート構造を有するものが好ましい。

【0076】本発明の酸分解性樹脂 (A) は、更に、下記一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位を含有してもよい。

【0077】

【化34】



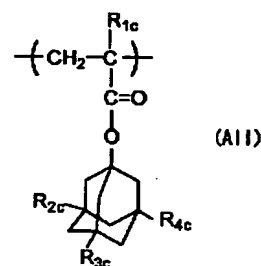
【0078】一般式 (VII) 中、 R_{3c} は水酸基を表し、 R_{1c} 及び R_{4c} は各々独立に水素原子又はアルキル基を表す。アルキル基としては炭素数 1~4 が好ましい。

【0079】一般式 (VII) で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (AII) で表される繰

返し単位等を挙げることができる。

【0080】

【化35】

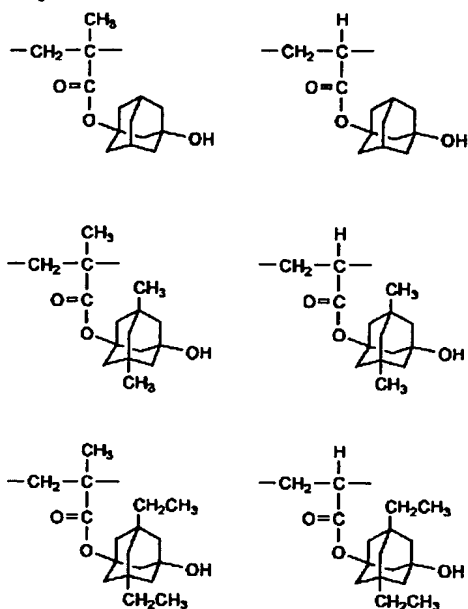


【0081】一般式 (AII) 中、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。 R_{3c} は水酸基を表し、 R_{2c} 及び R_{4c} は各々独立に水素原子又はアルキル基を表す。アルキル基としては炭素数 1~4 が好ましい。

【0082】以下に、一般式 (AII) で表される構造を有する繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0083】

【化 36】



【0084】(A)成分である酸分解性樹脂は、上記の繰り返し単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現象液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し単位を含有することができる。

【0085】このような繰り返し単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これにより、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、

(3)アルカリ現像性、(4)膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着性、(6)ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0086】具体的には、以下の単量体を挙げることができる。アクリル酸エステル類(好ましくはアルキル基の炭素数が1~10のアルキルアクリレート):アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-*t*-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

【0087】メタクリル酸エステル類(好ましくはアルキル基の炭素数が1~10のアルキルメタアクリレート):メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

【0088】アクリルアミド類:アクリルアミド、*N*-アルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。)、*N,N*-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある)、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルアクリルアミド、*N*-2-アセトアミドエチル-*N*-アセチルアクリルアミド等。

【0089】メタクリルアミド類:メタクリルアミド、*N*-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、*t*-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある)、*N,N*-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある)、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルメタクリルアミド等。

【0090】アリル化合物:アリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等)、アリルオキシエタノール等。

【0091】ビニルエーテル類:アルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

【0092】ビニルエステル類：ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等。

【0093】イタコン酸ジアルキル類：イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。フマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類；ジブチルフマレート等。

【0094】その他クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【0095】その他にも、上記種々の繰り返し単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0096】酸分解性樹脂において、各繰り返し単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0097】酸分解性樹脂中、脂環ラクトン繰り返し単位A3の含有量は、全繰り返し単位中5～65モル%が好ましく、より好ましくは10～60モル%、更に好ましくは15～55モル%である。酸分解性樹脂中、繰り返し単位A1（一般式（I）で表される繰り返し単位）の含有量は、全繰り返し単位中5～30モル%が好ましく、より好ましくは10～28モル%、更に好ましくは15～25モル%である。酸分解性樹脂中、繰り返し単位A2（一般式（pI）～（pVI）で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位）の含有量は、全繰り返し単位中24～55モル%が好ましく、より好ましくは26～50モル%、更に好ましくは28～45モル%である。

【0098】また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式（V-1）～（V-4）のいずれかで表される基を有する繰り返し単位と上記一般式（pI）～（pVI）で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位と上記一般式（I）で表される繰り返し単位の合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。

【0099】本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種を、一括であるいは反応途中で反応容器に仕込み、これを必要に応

じ反応溶媒、例えばテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのような本発明の組成物を溶解する溶媒に溶解させ均一とした後、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で必要に応じ加熱、市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は20重量%以上であり、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上である。反応温度は10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、さらに好ましくは50～100℃である。

【0100】本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

【0101】また、本発明に係る樹脂の分散度（ M_w/M_n ）としては、1.4～3.5の範囲が好ましく、1.5～3.3の範囲がより好ましく、1.7～2.8が特に好ましい。

【0102】本発明のポジ型レジスト組成物において、本発明に係わる全ての樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40～99.99重量%が好ましく、より好ましくは50～99.97重量%である。

【0103】〔2〕（B）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤）
本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。

【0104】本発明で使用される光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザ光）、ArFエキシマレーザ光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0105】また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属／有機ハロゲン化合物、o

ーニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

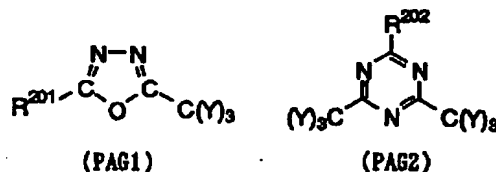
【0106】さらにV.N.R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国 10

特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0107】上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に併用される他の光酸発生剤について以下に説明する。(1)トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0108】

【化37】

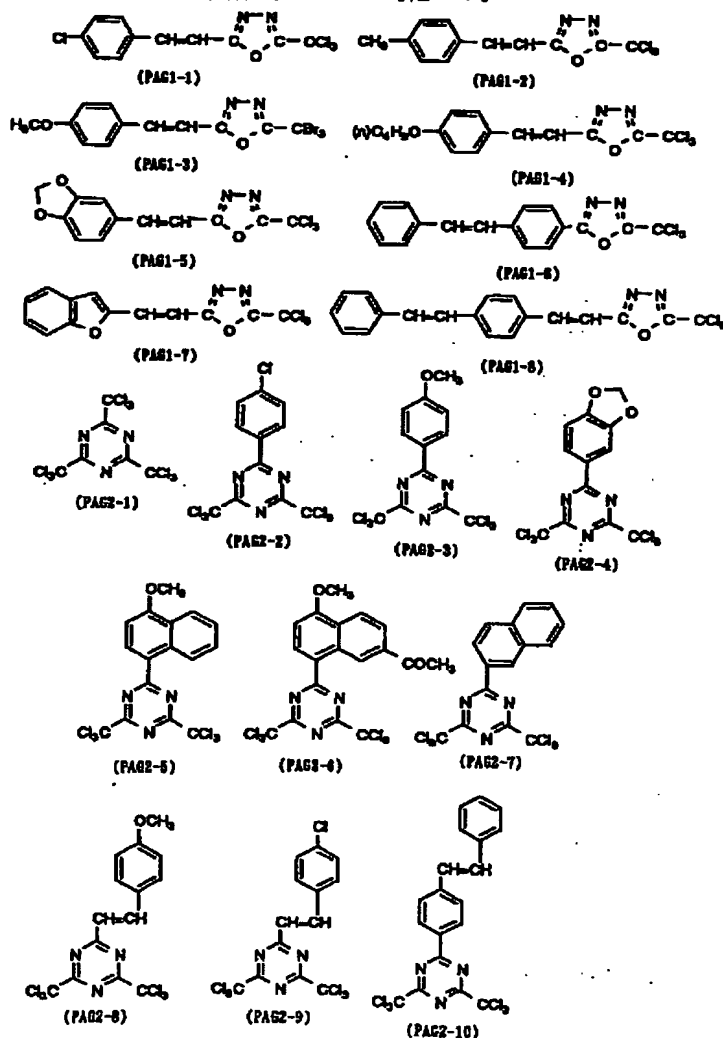


【0109】式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y), をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的に 20

は以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0110】

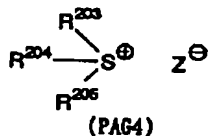
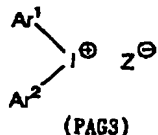
【化38】



【0111】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

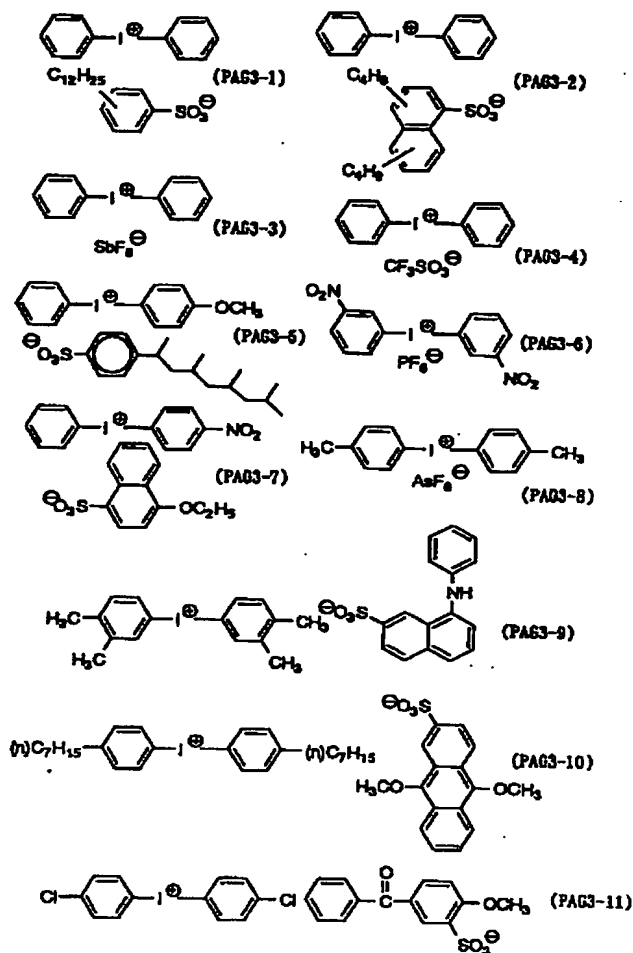
【0112】

【化39】



【0113】ここで式 Ar¹、Ar² は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵ は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0114】Z-は、対アニオンを示し、例えばB



【0118】

F₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0115】またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つ及びAr¹、Ar²はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

10

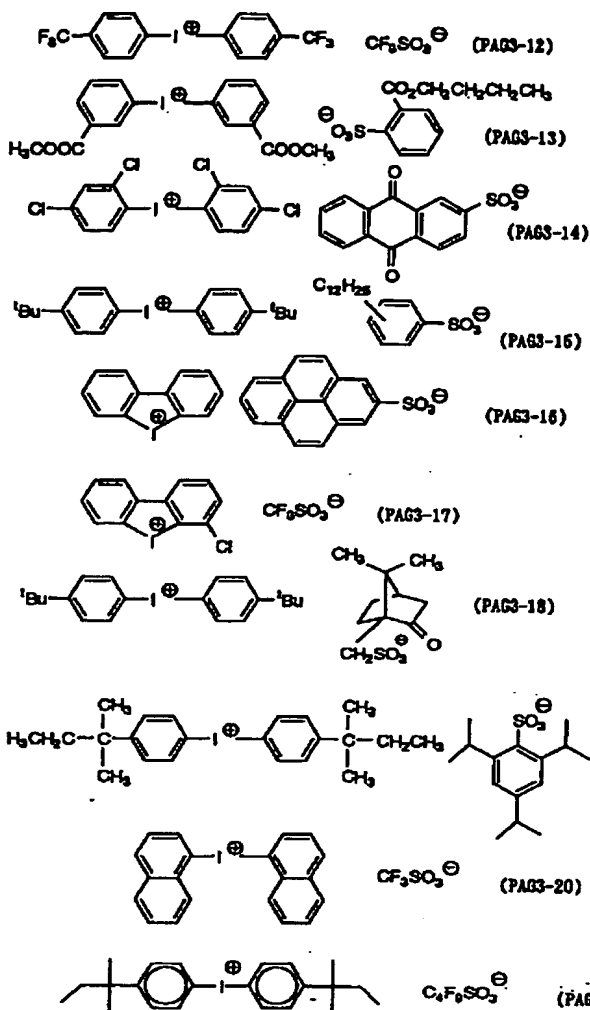
【0116】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0117】

【化40】

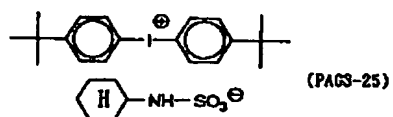
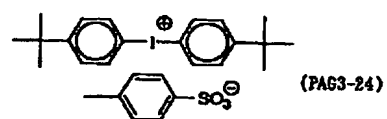
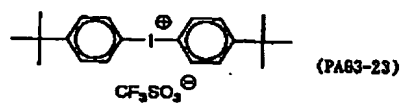
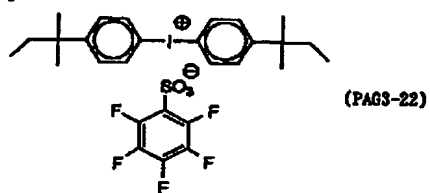
【化41】

55



【 0 1 1 9 】

【 化 4 2 】

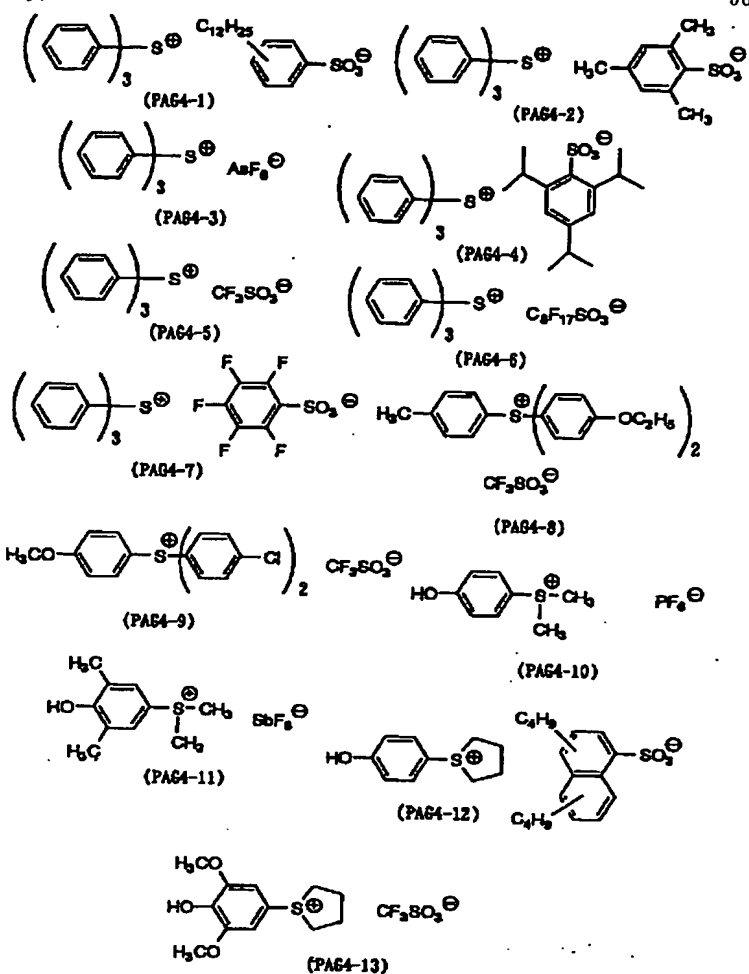


30 【 0 1 2 0 】

【 化 4 3 】

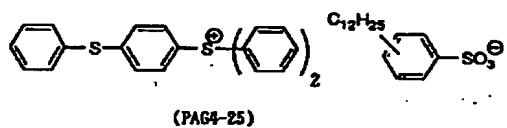
57

58



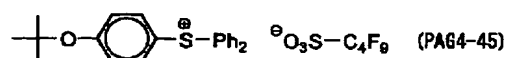
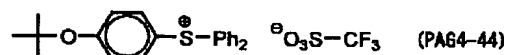
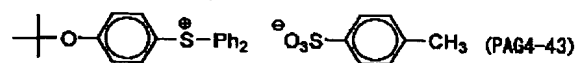
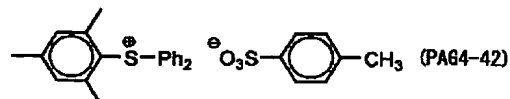
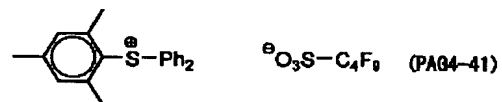
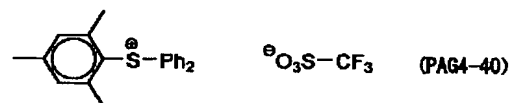
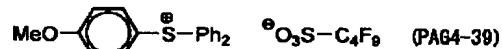
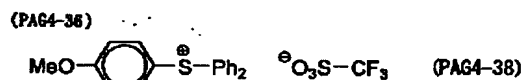
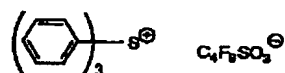
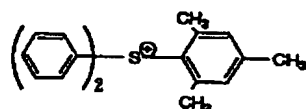
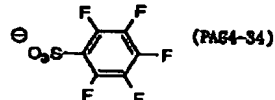
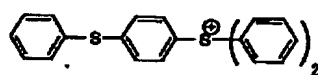
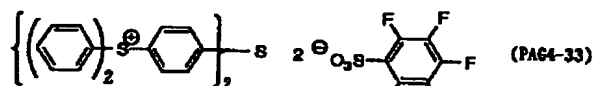
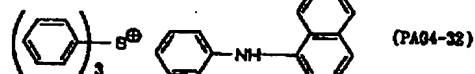
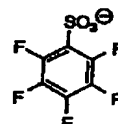
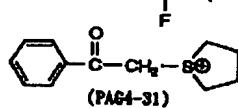
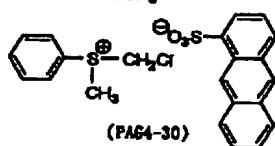
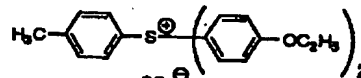
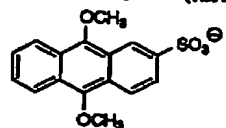
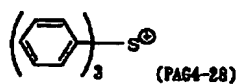
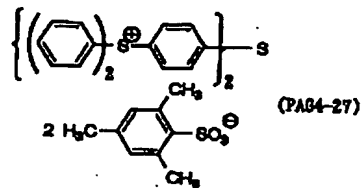
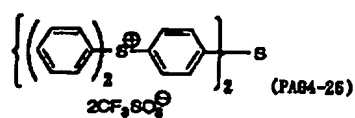
【 0 1 2 1 】

【 化 4 4 】



61

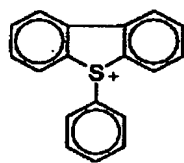
62



【 0 1 2 3 】

【 化 4 6 】

PAG4-37



30

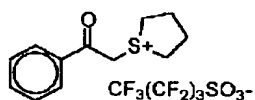
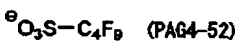
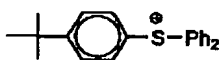
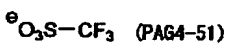
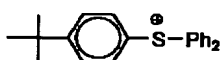
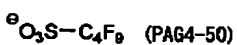
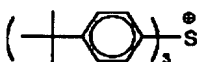
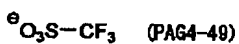
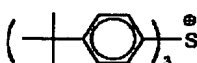
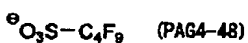
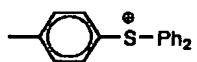
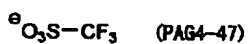
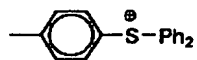
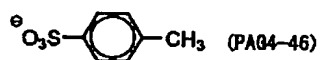
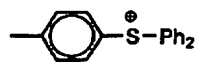
【 0 1 2 4 】

【 化 4 7 】

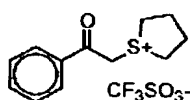
63

【 0 1 2 5 】

【化 4 8】



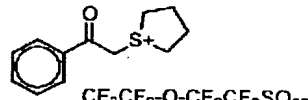
(PAG 4-53)



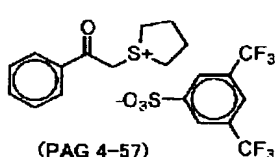
(PAG 4-54)



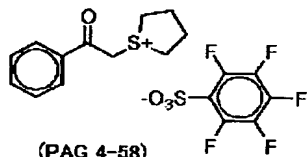
(PAG 4-55)



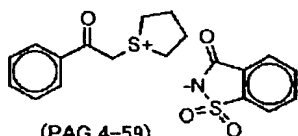
(PAG 4-56)



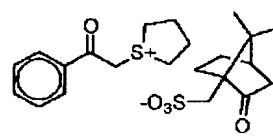
(PAG 4-57)



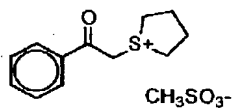
(PAG 4-58)



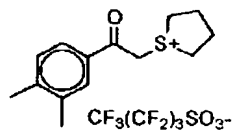
(PAG 4-59)



(PAG 4-60)



(PAG 4-61)

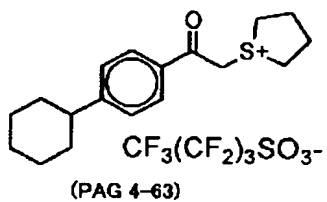


(PAG 4-62)

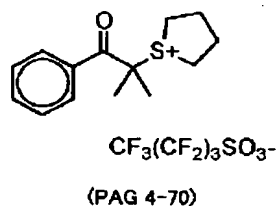
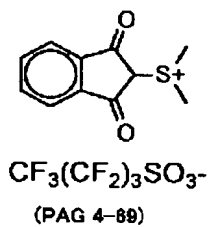
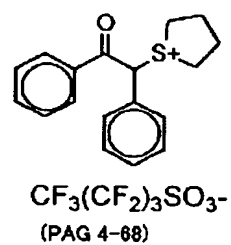
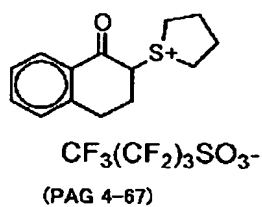
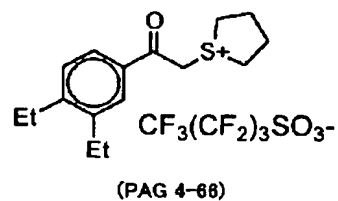
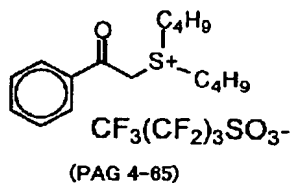
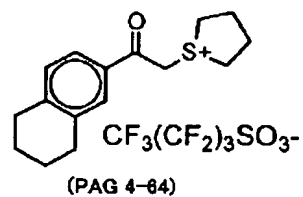
【0 1 2 7】

50 【化 5 0】

65



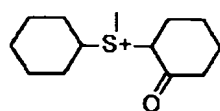
66



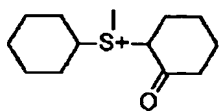
【 0 1 2 8 】

30 【化 5 1】

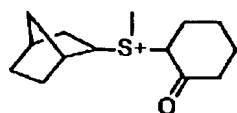
67



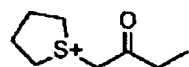
CF_3SO_3^-
(PAG 4-71)



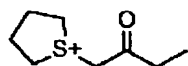
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-73)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-75)

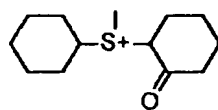


CF_3SO_3^-
(PAG 4-77)

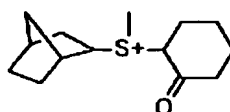


$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-79)

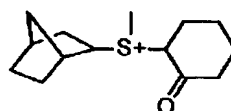
68



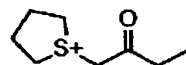
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-72)



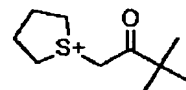
CF_3SO_3^-
(PAG 4-74)



$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-76)



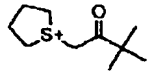
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-78)



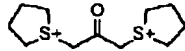
CF_3SO_3^-
(PAG 4-80)

【 0 1 2 9 】

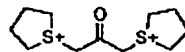
【 化 5 2 】



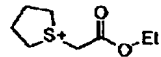
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-81)



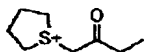
2 CF_3SO_3^-
(PAG 4-83)



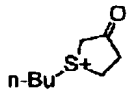
2 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-85)



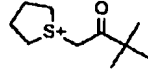
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-87)



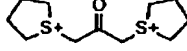
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$
(PAG 4-89)



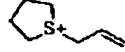
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-91)



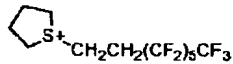
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$
(PAG 4-82)



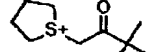
2 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-84)



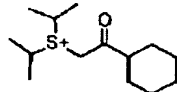
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-86)



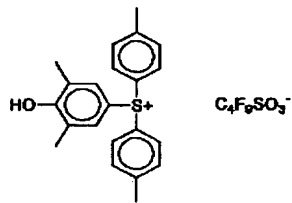
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-88)



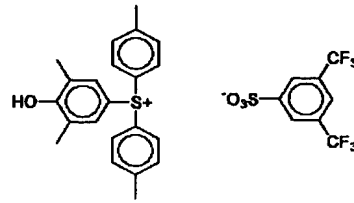
$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$
(PAG 4-90)



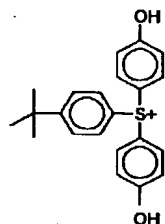
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$
(PAG 4-92)



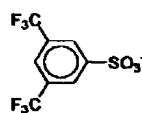
(PAG4-94)



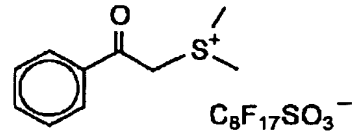
(PAG4-95)



(PAG4-96)



[0 1 3 0]
[化 5 3]



(PAG4-93)

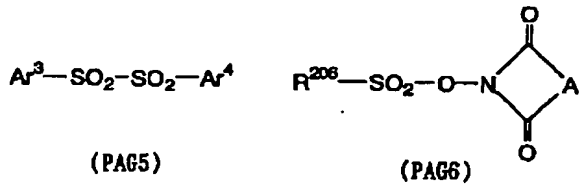
[0 1 3 1]
10 [化 5 4]

【0132】上記において、Phはフェニル基を表す。一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

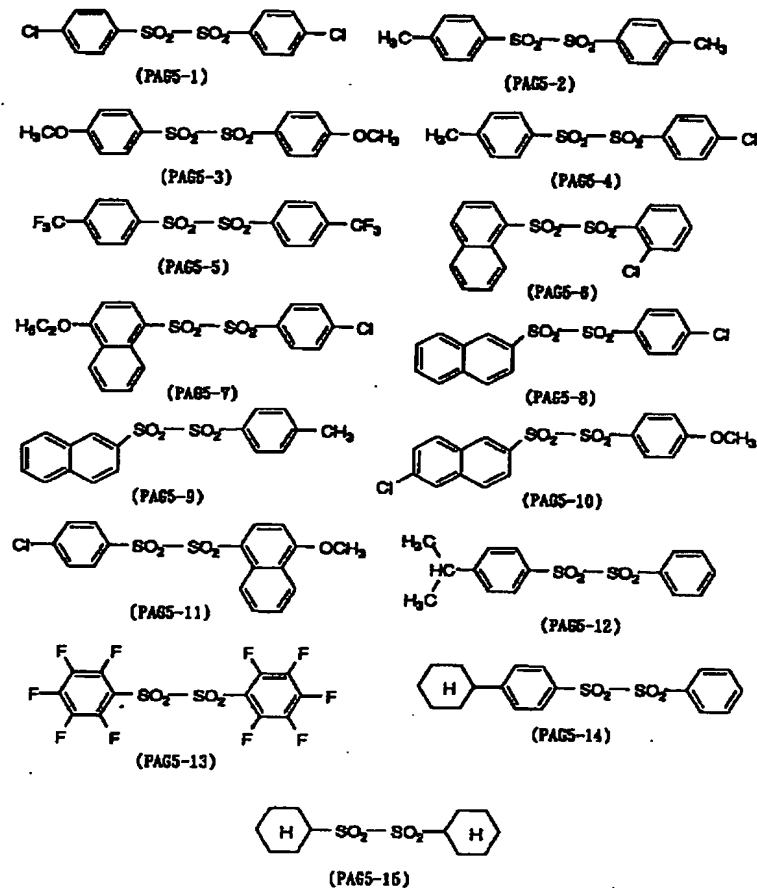
【0133】(3)下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0134】

【化55】



10



【0138】

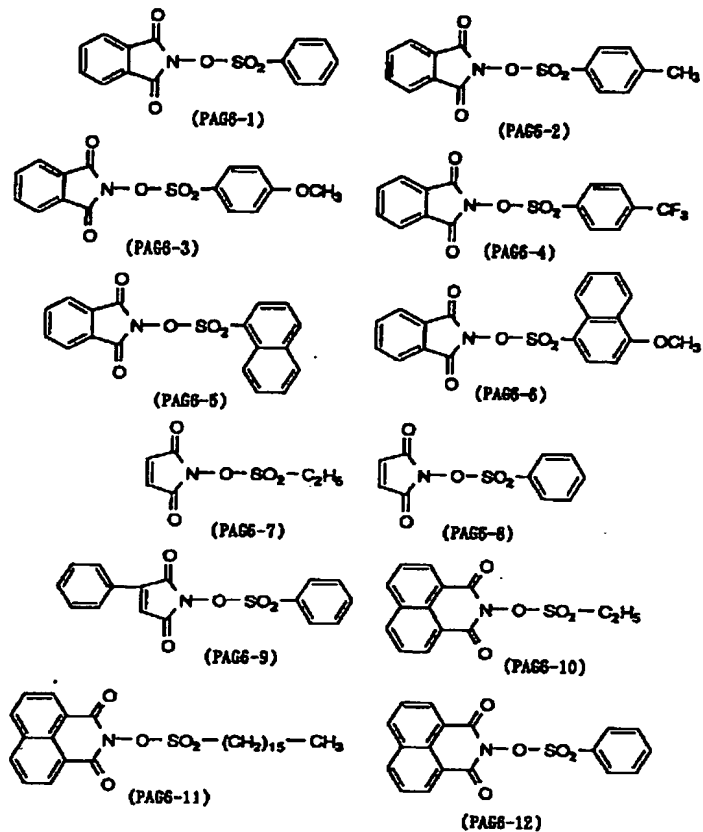
【0135】式中、 Ar^1 、 Ar^4 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{106} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【0136】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0137】

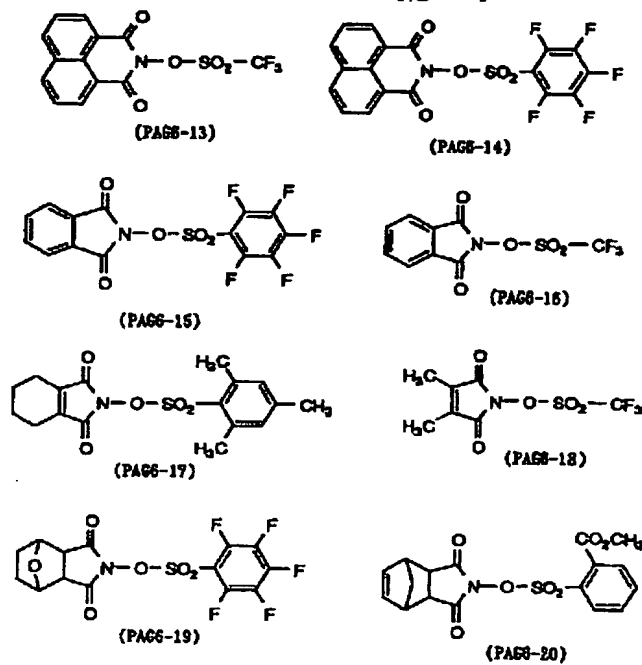
【化56】

【化57】



【 0 1 3 9 】

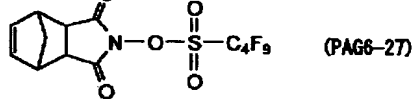
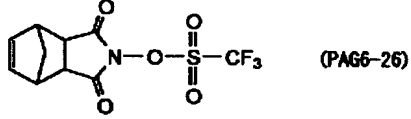
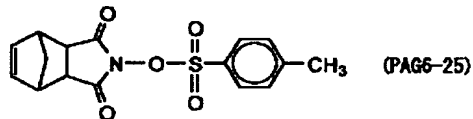
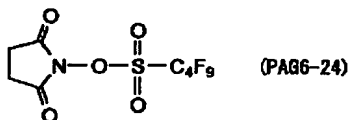
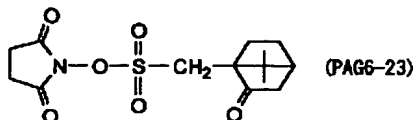
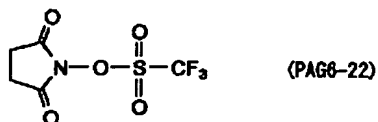
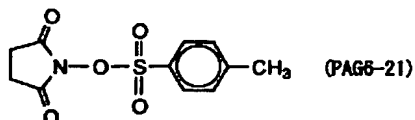
【 化 5 8 】



【 0 1 4 0 】

【 化 5 9 】

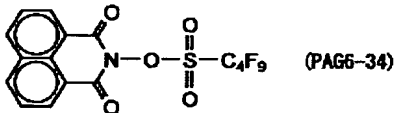
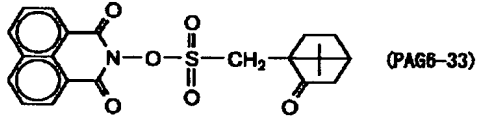
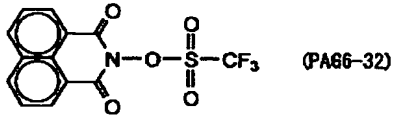
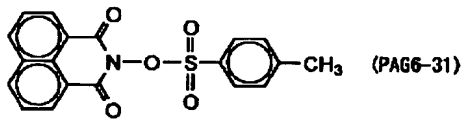
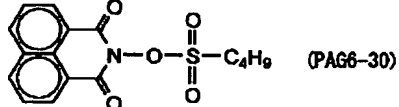
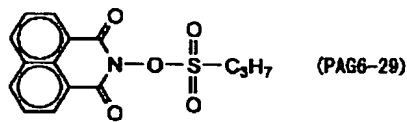
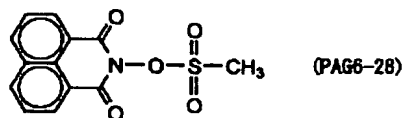
75



【0141】

【化60】

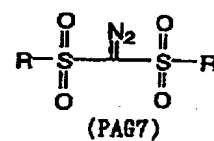
76



【0142】(4) 下記一般式 (PAG 7) で表される
ジアゾジスルホン誘導体。

30 【0143】

【化61】



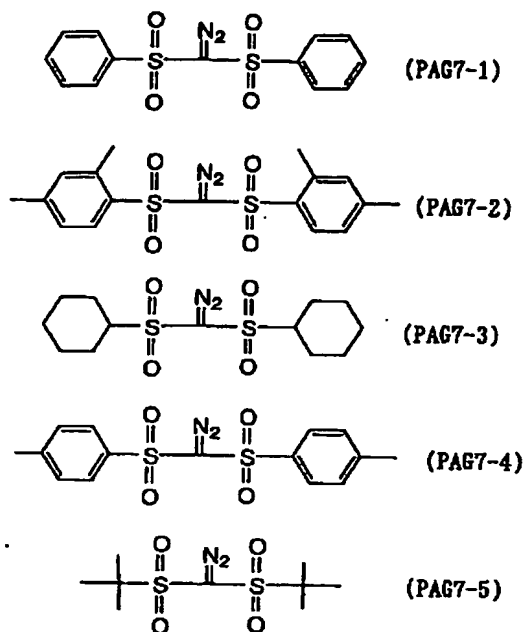
【0144】ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これら

40 に限定されるものではない。

【0145】

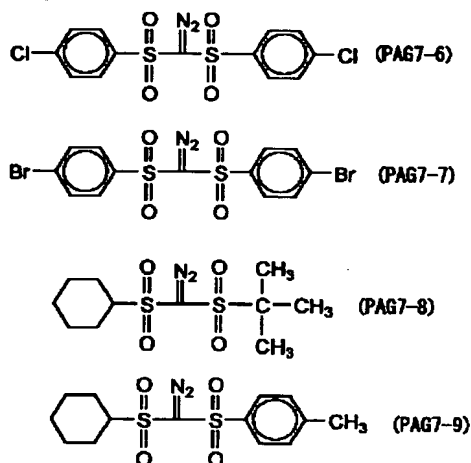
【化62】

77



【0146】

【化63】



【0147】これらの光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.01～30重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.3～20重量%、更に好ましくは0.5～10重量%の範囲で使用される。光酸発生剤の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなる傾向になり、また添加量が30重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなる傾向がある。

【0148】〔3〕その他の添加剤

本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0149】本発明のポジ型レジスト組成物には、好ましくは(C)フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤

78

を含有する。本発明のポジ型レジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。本発明のポジ型レジスト組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有することにより、パターン線の幅が一層細い時に特に有効であり、現像欠陥が一層改良される。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができる。下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0150】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0151】上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリストアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリストアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの他の界面活性剤の配合量

は、本発明の組成物中の固形分 100 重量部当たり、通常、2 重量部以下、好ましくは 1 重量部以下である。

【0152】本発明で用いることのできる好ましい

(D) 有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましく、具体的には下記の構造を有する化合物を挙げることができる。

【0153】

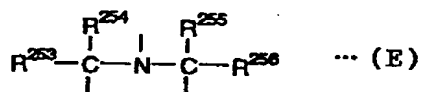
【化 64】



【0154】ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数 1~6 のアルキル基、炭素数 1~6 のアミノアルキル基、炭素数 1~6 のヒドロキシアルキル基又は炭素数 6~20 の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0155】

【化 65】



【0156】(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数 1~6 のアルキル基を示す。)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキ

ル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0157】含窒素塩基性化合物の好ましい具体例として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア (CHMETU) 等の 3 級モルホリン誘導体、特開平 11-52575 号公報に記載のヒンダードアミン類 (例えば該公報【0005】に記載のもの) 等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0158】特に好ましい具体例は、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4, 4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU 等の 3 級モルホリン類、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。中でも、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、

CHMETU、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲートが好ましい。

【0159】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0160】本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

【0161】上記の中でも、好ましい溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0162】本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2~1.2μmが好ましい。本発明において使用することができる無機基板とは、通常BareSi基板、SO₂G基板、あるいは次に記載の無機の反射防止膜を有する基板等を挙げることができる。また、本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0163】反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、α-シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要と

する。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。また、有機反射防止膜として、プリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、ARC25、シプレー社製のAC-2、AC-3、AR19、AR20等を使用することもできる。

【0164】上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例：シリコン/二酸化シリコン被覆)上に(必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に)、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、バークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm~250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F2エキシマレーザー(157nm)、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0165】現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0166】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0167】合成例(1) 樹脂(1-1)の合成
2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート(繰返し単位A2)、ノルボルナンラクトンアクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレート(繰返し単

位 A1) を 50/40/10 の割合で仕込み、メチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=9/1 に溶解し、固形分濃度 22% の溶液 450g を調製した。この溶液に和光純薬製 V-601 を 10mol% 加え、これを窒素雰囲気下、6 時間かけて 65℃ に加熱したメチルエチルケトン 40g に滴下した。滴下終了後、反応液を 4 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、メタノール/ISO プロピルアルコール=3/1 の混合溶媒 5L に晶析、析出した白色粉体を濾取した後、得られた粉体をメタノール 1L でリスラリーし目的物である樹脂 (1-1) を回収した。NMR から求めたポリマー組成比は 46/42/12 (A1/A2=0.26、A1+A2=58 モル%) であった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 13100、分散度 Mw/Mn=2.2 であった。

【0168】合成例(2) 樹脂(1-2)の合成
2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレートを 50/40/10 の割合で仕込み、メチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=9/1 に溶解し、固形分濃度 22% の溶液 450g を調製した。この溶液に和光純薬製 V-601 を 10mol% 加え、これを窒素雰囲気下、6 時間かけて 65℃ に加熱したメチルエチルケトン 40g に滴下した。滴下終了後、反応液を 4 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン溶媒 5L に晶析、析出した白色粉体を濾取した後、再度、これをテトラヒドロフランに溶解し、さらにヘキサン 5L に再沈し目的物である樹脂 (1-2) を回収した。NMR から求めたポリマー組成比は 46/42/12 (A1/A2=0.26、A1+A2=58 モル%) であった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 10200、分散度 Mw/Mn=3.5 であった。

【0169】合成例(3) 樹脂(1-3)の合成

2-アダマンチル-2-プロピルメタクリレート、ノルボルナンラクトンアクリレート、ジヒドロキシアダマンタンメタクリレートを 50/40/10 の割合で仕込み、メチルエチルケトン/テトラヒドロフラン=9/1 に溶解し、固形分濃度 22% の溶液 450g を調製した。この溶液に和光純薬製 V-601 を 10mol% 加え、これを窒素雰囲気下、6 時間かけて 65℃ に加熱したメチルエチルケトン 40g に滴下した。滴下終了後、反応液を 4 時間攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、ヘキサン/酢酸エチル=85/15 混合溶媒 5L に晶析、析出した白色粉体を濾取した後、再度、これをテトラヒドロフランに溶解し、さらにヘキサン/酢酸エチル=85/15 混合溶媒 5L に再沈し目的物である樹脂 (1-3) を回収した。NMR から求めたポリマー組成比は 45/43/12 (A1/A2=0.27、A1+A2=57 モル%) であった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 11300、分散度 Mw/Mn=2.9 であった。

【0170】合成例(4) 樹脂(1-4)の合成
合成例(1) で得た樹脂(1-1)をヘキサン/アセトン混合溶媒 (99/1~50/50) でシリカゲルカラムクロマトグラフィーによりカラム分画を行った。NMR から求めたポリマー組成比は 45/43/12 (A1/A2=0.27、A1+A2=57 モル%) であった。また、GPC 測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は 11700、分散度 Mw/Mn=1.4 であった。

【0171】上記合成例と同様の操作で下表に示す組成比、分子量の樹脂 (2) ~ (12) を合成した。(表中の各繰り返し単位は表示された構造式の左からの順番で示される。)

【0172】

【表 1】

表 1

樹脂	繰り返し単位 1 (A2)(mol%)	繰り返し単位 2、脂環ラクト ン単位(mol%)	繰り返し単位 3 (A1)(mol%)	繰り返し単位 4 (mol%)	A1/A2	A1+A2 (mol%)	重量平均 分子量 Mw	分散度 Mw/Mn
(1)-5	41	39	20	-	0.49	81	10800	2.4
(1)-8	31	47	22	-	0.71	53	9900	2.3
(2)-1	62	37	11	-	0.21	83	12500	1.9
(2)-2	45	38	19	-	0.42	84	12100	2.4
(2)-3	40	38	22	-	0.55	62	10800	2.5
(3)-1	36	29	11	24	0.31	47	13400	2.0
(3)-2	35	25	18	22	0.51	53	13700	2.0
(4)-1	45	28	9	18	0.20	54	11300	1.8
(4)-2	39	34	17	10	0.44	58	12100	2.2
(4)-3	41	38	12	9	0.29	53	10800	2.5
(5)	53	27	12	8	0.23	65	11900	1.9
(6)-1	50	34	11	5	0.22	81	15800	2.5
(6)-2	38	40	21	1	0.55	59	13800	2.6

【0173】

【表2】

表1の続き

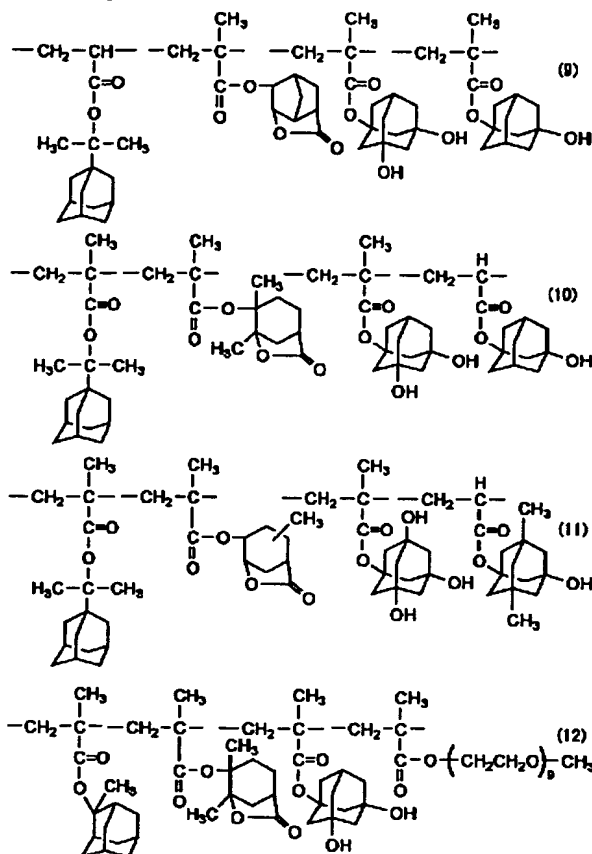
樹脂	繰り返し単位 1 (A2)(mol%)	繰り返し単位 2、脂環ラクト ン単位(mol%)	繰り返し単位 3 (A1)(mol%)	繰り返し単位 4 (mol%)	A1/A2	A1+A2 (mol%)	重量平均 分子量 Mw	分散度 Mw/Mn
(7)	55	30	8	8	0.18	64	11100	1.8
(8)	37	35	8	20	0.22	45	12800	2.1
(8)-1	43	28	14	15	0.33	57	13700	2.2
(9)-2	32	43	20	5	0.63	52	12800	2.1
(10)-1	47	29	11	13	0.23	58	12200	2.1
(10)-2	41	31	18	10	0.44	59	10300	2.0
(11)-1	45	30	8	17	0.18	53	12300	2.1
(11)-2	29	30	16	25	0.55	45	11200	2.0
(12)-1	51	33	12	4	0.24	83	13900	2.8
(12)-2	41	32	22	5	0.54	63	14100	2.4

【0174】また、以下に上記樹脂(1)～(12)の構造を示す。

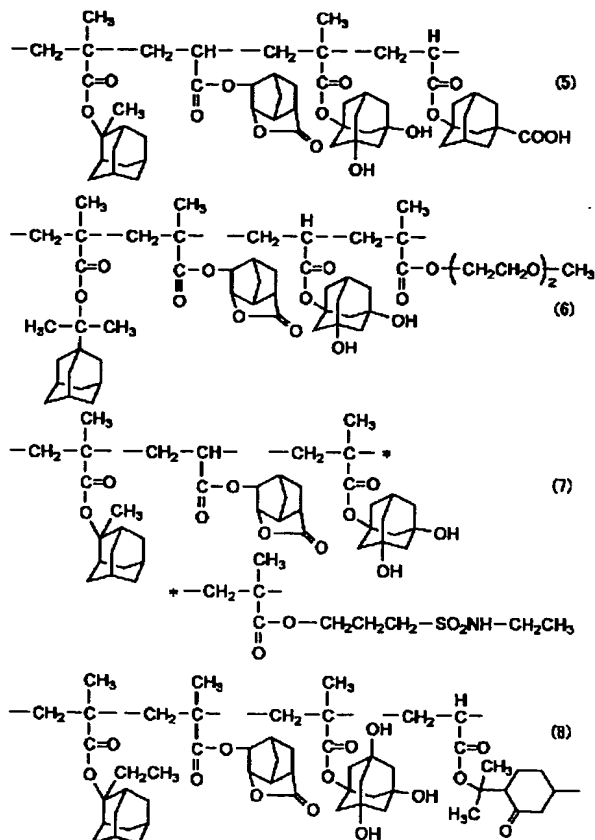
【0175】

【化66】

【化 6 8】



【化 6 7】



(ポジ型レジスト組成物組成物の調製と評価) 上記合成例で合成した表2に示す樹脂をそれぞれ2 g、光酸発生剤(表中に各配合量を示す)、有機塩基性化合物(アミン) 4 mg、必要により界面活性剤(10 mg)を表2に示すように配合し、それぞれ固形分14重量%の割合でPGMEA/乳酸エチルの70/30混合溶剤に溶解した後、0.1 μmのマイクロフィルターで濾過し、実施例1~27と比較例1~2のポジ型レジスト組成物を調製した。

【0179】尚、比較例1～2の樹脂としては、特開2001-109154号に記載の樹脂(20)を使用した。また、表中の塩基性化合物の欄に、混合物の混合比を括弧で示した。

【表 3】

表2

	樹脂 (2 g)	光酸発生剤 種類、添加量	塩基性化 化合物 (4 mg)	界面 活性剤 (10 mg)
実施例 1	(1)-1	PAG4-36, 38 mg	1	W1
実施例 2	(1)-2	PAG4-39, 39 mg	3	W2
実施例 3	(1)-3	PAG4-48, 39 mg	4	W5
実施例 4	(1)-4	PAG4-5, 40 mg	3	W5
実施例 5	(1)-5	PAG4-48/4-96, 40/5 mg	6	W5
実施例 6	(1)-6	PAG4-48/4-57, 38/15 mg	4	W5
実施例 7	(2)-1	PAG4-52, 41 mg	6	W4
実施例 8	(2)-2	PAG4-52/4-67, 35/10 mg	5	W5
実施例 9	(2)-3	PAG4-52/4-65, 36/20 mg	6	W1
実施例 10	(3)-1	PAG4-48/4-53, 20/30 mg	5	W5
実施例 11	(3)-2	PAG4-45, 40 mg	4	W2
実施例 12	(4)-1	PAG4-41, 41 mg	6	W5
実施例 13	(4)-2	PAG4-52/4-95, 38/10 mg	4	W2
実施例 14	(4)-3	PAG4-94, 42 mg	6	W5
実施例 15	(5)	PAG4-38/4-67, 20/35 mg	2	W5
実施例 16	(6)-1	PAG4-6/4-80, 30/20 mg	3	W3
実施例 17	(6)-2	PAG4-48, 43 mg	6	W1
実施例 18	(7)	PAG4-48/4-63, 18/36 mg	4	W3
実施例 19	(8)	PAG4-38/4-89, 20/35 mg	5	W2
実施例 20	(9)-1	PAG4-17/4-78, 30/20 mg	6	W1
実施例 21	(9)-2	PAG4-48/4-96, 30/12 mg	4/5 (1/1)	W5
実施例 22	(10)-1	PAG4-35/4-24, 32/5 mg	3	W1
実施例 23	(10)-2	PAG4-6/4-65, 40/10 mg	4/5 (2/1)	W5
実施例 24	(11)-1	PAG4-41/7-3, 40/5 mg	3	W5
実施例 25	(11)-2	PAG4-52/4-58, 43/3 mg	6	W5
実施例 26	(12)-1	PAG4-39/6-27, 38/10 mg	4	W5
実施例 27	(12)-2	PAG4-6/4-94, 40/5 mg	4/5 (1/1)	W5
比較例 1	比較用樹脂*	PAG4-5, 40 mg	1	なし
比較例 2	-	PAG4-5, 40mg	1	W5

*: 特開 2001-109154 号に記載の樹脂(20)

【0181】界面活性剤としては、

W1: メガファック F176 (大日本インキ(株)製)
(フッ素系)W2: メガファック R08 (大日本インキ(株)製)
(フッ素及びシリコン系)

W3: ポリシロキサンポリマー KP-341 (信越化学工業(株)製)

W4: ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

W5: トロイゾル S-366 (トロイケミカル(株)製)

を表す。

【0182】アミンとしては、1は、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン(DBN)を表し、
2は、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲート

3は、トリオクチルアミン

4は、トリフェニルイミダゾール

5は、アンチピリン

6は、2, 6-ジイソプロピルアニリンを表す。

【0183】(評価試験) 初めに Brewer Science 社製 DUV30J をスピンコーターを利用してシリコンウエハー上に 160nm 塗布、乾燥した後、その上に得られたポジ型レジスト組成物溶液を塗布し、130℃で90秒間乾燥、約0.4μmのポジ型フォトリソレジスト膜を作成し、それに ArF エキシマレーザー(波長193nm、NA=0.6のウルトラテック(株)製 ArF ステッパー)で露光した。露光後の加熱処理を120℃で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。このようにして得られたシリコンウエハーのレジストパターンを走査型顕微鏡(SEM)で観察し、レジストを下記のように評価した。

【0184】〔パターン倒れ〕 パターン倒れは、0.13 μ m (L/S=1/1) のマスクパターンを再現する露光量E1に対して、オーバー露光側で、さらにフォーカスを $\pm 0.4\mu$ m変化させた際の、パターン倒れをSEM観察し、パターン倒れの発生する露光量をE2とし、 $(E2-E1) \times 100 / E1$ (%) をパターン倒れの指標とした。値の大きいものがパターン倒れ防止性が良好であり、逆に小さいものは劣る。

【0185】〔エッチング時表面荒れ〕 0.15 μ mのコンタクトホールパターンを $\text{CHF}_3/\text{O}_2=8/2$ プラズマまたは $\text{CHF}_3/\text{O}_2=13/6$ プラズマで60秒間エッチングを行い、得られたサンプルの断面、及び表面をSEMで観察し、ピンホール状の欠陥(非加工予定部位の下層がエッチングされてしまう)を生じるものを×、表面荒れは生じたが欠陥は生じず、但し、ホールの変形があるものを△、表面荒れが小さく、ホールの変形

表3

実施例	パターン倒れ(%)	エッチング時表面荒れ($\text{CHF}_3/\text{O}_2=8/2$)	エッチング時表面荒れ($\text{CHF}_3/\text{O}_2=13/6$)	エッジラフネス(nm)	疎密依存性(%)
実施例 1	5	○	△	9	13
実施例 2	4	△	△	10	15
実施例 3	5	○	△	9	13
実施例 4	5	○	△	9	13
実施例 5	8	○	○	6	9
実施例 6	9	○	○	5	7
実施例 7	4	○	△	10	15
実施例 8	8	○	○	6	10
実施例 9	9	○	○	5	9
実施例 10	5	○	△	9	12
実施例 11	8	○	○	6	8
実施例 12	4	○	△	10	14
実施例 13	8	○	○	6	9
実施例 14	5	○	△	9	13
実施例 15	6	○	△	8	13
実施例 16	4	○	△	10	15
実施例 17	9	○	○	5	8
実施例 18	4	○	△	10	16
実施例 19	4	△	△	10	15
実施例 20	8	○	△	8	12
実施例 21	9	○	○	5	7
実施例 22	5	○	△	9	13
実施例 23	8	○	○	6	9
実施例 24	4	△	△	10	15
実施例 25	9	○	○	5	7
実施例 26	5	○	△	9	14
実施例 27	9	○	○	5	8
比較例 1	1	×	×	15	35
比較例 2	1	×	×	14	30

のない良好なものを○とした。これらの評価結果を表3に示す。

【0186】〔ラインエッジラフネス〕マスクにおける130nm (ライン/スペース=1/1) のラインパターンを再現する最小露光量により得られた130nmのラインパターンの長手方向のエッジ5 μ mの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を(株)日立製作所製S-9220により50ポイント測定し、標準偏差を求め、3 σ を算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【0187】〔疎密依存性〕130nmのマスクパターン(ピッチ1/1)を再現する露光量における150nmの孤立ラインパターンの線幅変動率を測定した。これらの評価結果を表3に示す。

【0188】

【表4】

【0189】表3の結果から明らかなように、本発明の 50 ポジ型レジスト組成物は、パターン倒れやエッチング時

の表面荒れ防止、ライエッジラフネス及び疎密依存性の点で優れていることが判る。

【0190】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物は、パターン倒れ防止やエッチング時の表面荒れ防止、またラインエッジラフネスや疎密依存性において優れている。従って、ArFエキシマレーザー露光を始めとする遠紫

外線を用いたリソグラフィーに好適に用いられる。特に、酸分解性樹脂A中にジヒドロキシまたはトリヒドロキシアダマンチル基を有する繰返し単位A1、酸分解性脂環基を有する繰返し単位A2及び脂環ラクトン繰返し単位A3を含有する場合に顕著な効果が得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA03 AA04 AB16 AC04 AC08
AD03 BE00 BE10 BG00 CB14
CB41 CB45 FA17
4J100 AL08P AL08Q AL08R BA02Q
BA03P BA12Q BA12R BC02Q
BC04Q BC08Q BC09P BC09Q
BC12Q BC53R CA05 JA38